

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN EINES CHELATAUSTAUSCHERS

AUF BASIS O-(2-HYDROXYPHENYLAZO)BENZOE SäURE

Dissertation
zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes
von

Werner FALLOT - BURGHARDT

Saarbrücken

1969

Tag des Kolloquiums :

Dekan : Prof. Dr. H.-D. Dietze

Berichterstatter : Prof. Dr.-Ing. E. Blasius

Prof. Dr. B. Eistert

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Blasius danke ich für die angenehme Zusammenarbeit, das Interesse und die vielen wertvollen Anregungen, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Mein Dank gilt weiterhin allen Angestellten und Mitarbeitern des Instituts für Analytische Chemie und Radiochemie für zahlreiche Hilfeleistungen.

Herrn Dr. G. Lehmann bin ich für wertvolle Diskussionen und Hinweise zu Dank verpflichtet.

Der BASF in Ludwigshafen, insbesondere Herrn Dr. Reicheneder, danke ich für die Ausführung der Autoklavenreaktionen.



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	2
21 Chelataustauscher mit Stickstoff und Sauerstoff als Donoratome	2
22 Azofarbstoffe als Komplexbildner in der ana- lytischen Chemie	3
221 o,o'-Disubstituierte Azofarbstoffe	4
222 Azofarbstoffe mit o-Hydroxy-o'-carboxy- gruppierung	4
223 o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure eine viny- loge bzw. azologe Salicylsäure	6
23 Chelataustauscher mit o,o'-disubstituierter Azo- bzw. Salicylsäuregruppierung	7
24 Analytische Fragestellungen	8
241 Chromatographische Trennungen des Systems Ca^{2+} / Sr^{2+} an konventionellen Kationenaus- tauschern und Chelataustauschern	9
2411 Trennung an stark sauren Kationenaus- tauschern	10
24111 Elutionsmittel : Anorganische Säuren und Salze	10
24112 Elutionsmittel : Organische Komplexbildner	10
2412 Trennung an Chelataustauschern	11
2413 Vergleich der Trennungen	12
242 Erdalkaliselektivität von Chelataustauschern	13
243 Verhalten von Spuren Eisen an Chelataus- tauschern	15

	Seite
25 Mindestanforderungen an einen Chelataustauscher	16
26 Beschreibung der Synthese des neuen Chelataustauschers	17
261 Darstellung von 4-Acetoxystryrol	18
262 Perl-Copolymerisation von 4-Acetoxystryrol mit Divinylbenzol	19
263 Darstellung von Poly-4-hydroxystryrol	20
264 Kuppelung von Poly-4-hydroxystryrol mit Diazoniumsalzen	22
3 Experimenteller Teil	23
31 Untersuchungsmethoden	23
311 Chemikalien und Radionuklide	23
312 Untersuchung der Eigenschaften des Chelataustauschers	24
3121 Chemische und thermische Stabilität	24
3122 Gleichgewichtsuntersuchungen	25
31221 Meßanordnung	25
31222 pH-Titration	25
31223 Verteilungskoeffizient	26
3123 Säulenversuche	27
31231 Meßanordnung	27
31232 Elutionschromatographie	28
31233 Frontanalyse	29
313 Analysenmethoden	29
3131 Elementaranalyse der Polymeren	29
3132 IR-Spektroskopische Untersuchungen an Polymeren	31
3133 Komplexometrie	31
3134 Flammenphotometrie	31
3135 Radiochemische Analysen	32

	Seite
32 Synthese des Chelataustauschers	32
321 Darstellung von 4-Acetoxyphenylmethylcarbinol	33
322 Darstellung von 4-Acetoxystryrol	33
323 Perl-Copolymerisation von 4-Acetoxystryrol mit Divinylbenzol	34
324 Darstellung von Poly-4-hydroxystryrol	36
3241 Rührverfahren	36
3242 Säulenverfahren	37
325 Darstellung des Chelataustauschers	38
3251 Diazotierung von Anthranilsäure	38
3252 Azokuppelung von diazotierter Anthranil- säure mit Poly-4-hydroxystryrol	39
326 IR-Spektren	41
33 Eigenschaften des Chelataustauschers	43
331 Herstellung lufttrockener Produkte und Aufbe- wahrung	43
332 Siebanalyse	44
333 Chemische und thermische Stabilität	45
334 pH-Titrationen des Chelataustauschers	46
3341 pH-Titration in Abwesenheit komplexbil- dender Kationen	46
3342 pH-Titration in Gegenwart komplexbil- dender Kationen	46
335 Verteilungskoeffizienten von Calcium und Strontium als Funktion des pH	48
336 Elutionschromatographische Trennungen	49
3361 Trennung Kalium / Calcium	49
3362 Trennung Calcium / Strontium	50
337 Frontanalytische Abtrennung von Strontium- spuren aus Alkalisalzen	56

338	Frontanalytische Abtrennung von Eisen-	
	spuren aus MERCK-Präparaten	58
3381	Spuren Eisen / p.a. NaCl	59
3382	Spuren Eisen / p.a. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	61
3383	Spuren Eisen / p.a. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	63
3384	Spuren Eisen / p.a. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	64
3385	Spuren Eisen / p.a. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	66
3386	Spuren Eisen / p.a. $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	67
3387	Spuren Eisen / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, rein	69
4	Diskussion der Ergebnisse	71
41	Diskussion des Syntheseweges	71
42	Eigenschaften des Chelataustauschers	72
421	Chemische und thermische Stabilität	73
422	Kapazität	73
423	Struktur des neuen Chelataustauschers	74
424	Erdalkaliselectivität	76
4241	Diskussion der Komplexbildung mit Ca^{2+} und Sr^{2+}	76
4242	Kritik der elutionschromatographischen Trennung $^{85}\text{Sr}^{2+}$ / Ca^{2+}	77
4243	Vergleich mit anderen Chelataustauschern	78
4244	Anwendungsmöglichkeiten	80
425	Verhalten von Spuren Eisen	81
4251	Vergleich mit anderen Chelataustauschern	82
4252	Anwendungsmöglichkeiten	84
426	Ausblick	86
5	Zusammenfassung	89
6	Anhang	91
7	Literaturverzeichnis	92

1 Einleitung und Problemstellung

Chelataustauscher sollen die Selektivität organischer Reagenzien mit dem chromatographischen Trennprinzip vereinigen.

Die Synthese einer Vielzahl dieser Chelataustauscher erfolgte durch Polykondensation. Wesentlich bessere Eigenschaften zeigen demgegenüber solche auf Polymerisationsbasis.

Der einzige handelsübliche Chelataustauscher ist Dowex A-1, ein iminodiessigsäurehaltiges Polymerisationsprodukt. Die Vorteile gegenüber konventionellen Austauschern liegen u.a. in der Erdalkaliselektivität.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Chelataustauscher auf Polymerisationsbasis mit einer o-Hydroxy-o'-carboxyazogruppierung hergestellt. Er erweist sich hinsichtlich der Erdalkaliselektivität dem Dowex Chelating Resin A-1 überlegen. In manchen Fällen gelingt außerdem die präparative Darstellung extrem eisenfreier Präparate.

2 Grundlagen

Chelatbildner mit Stickstoff und Sauerstoff als Donoratome sind die am häufigsten anzutreffenden Monomeren der Chelataustauscher. Diese Elementkombination läßt sich zu einer Vielzahl von Liganden variieren.

Chelataustauscher mit einer Azogruppierung sind selten, obwohl die komplexbildenden Azofarbstoffe weite Verbreitung in der analytischen Chemie gefunden haben.

Die o-Hydroxy-o'-carboxyazogruppierung bildet mit den Erdalkalitionen analytisch auswertbare Komplexe und wegen ihrer Verwandtschaft zur Salicylsäure außerdem äußerst stabile Eisen(III)chelat.

Diese Eigenschaften sind bei der Spurenabtrennung der genannten Elemente von Interesse. Einige Chelataustauscher sind zur Bearbeitung dieser Fragestellungen herangezogen worden, jedoch ist eine Verbesserung der Verfahren wünschenswert.

21 Chelataustauscher mit Stickstoff und Sauerstoff als Donoratome

Das mittlerweile über Chelataustauscher angefallene Tatsachenmaterial wurde in zwei Übersichtsreferaten (B 1, H 2) geordnet und kritisch ausgewertet. In diesen Arbeiten sind die bis 1967 bekannt gewordenen Chelataustauscher und ihre An-

wendbarkeit erwähnt.

In Deutschland waren es vor allen BLASIUS und Mitarbeiter, die eine Reihe von chelatbildenden Kunstharzaustauschern entwickelten. Je nach dem Bindungszustand des in der funktionellen Gruppe enthaltenen Stickstoffatoms können die Monomeren eingeteilt werden in

- a) Monomere mit aliphatisch (N-Benzyl-N'-carboxymethyl-N,N'-äthylendiglyzin, B 2) bzw. aromatisch (m-Phenylendinitrilotetraessigsäure, B 3) gebundenem N,
- b) Monomere mit N als Bestandteil einer Carbonsäurehydrazidgruppe (B 4, B 5),
- c) Monomere mit N als Bestandteil eines Heterocyclus (2,6-Pyridindicarbonsäure, B 6; 1,8-Oxychinolin, B 7) und
- d) Monomere mit einer Hydroxamsäuregruppe, wobei Sauerstoff als Ligand auftritt (B 7).

Neben den in dieser Aufstellung erwähnten Strukturprinzipien ist als Chelatbildner die Azogruppierung von Interesse.

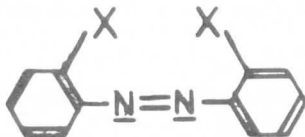
22 Azofarbstoffe als Komplexbildner in der analytischen Chemie

Über die Reaktionen der Azofarbstoffe mit anorganischen Kationen liegt ein umfangreiches Material vor. Das am häufigsten gebrauchte Strukturprinzip ist die Disubstitution in o,o'-Stellung.

221 o,o'-Disubstituierte Azofarbstoffe

Die Koordinationstendenz der Stickstoffatome in der Azogruppe ist schwach. Stabile Chelate entstehen nur dann, wenn weitere Donoratome in der unmittelbaren Nähe zur Azogruppe als Substituenten auftreten.

Aus sterischen Gründen bilden die in Orthostellung zur Azogruppe disubstituierten Verbindungen die stärksten Komplexe :



Als Liganden X sind vor allem zu nennen das phenolische Hydroxyl und Säurereste mit Sauerstoffdonoratomen :

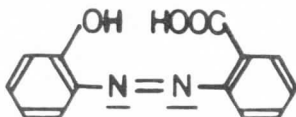


Diese Farbstoffe sind in der Lage mit Kationen 1 : 1 Komplexe zu bilden. Über ihre analytische Anwendbarkeit besteht eine umfangreiche Literatur. Quantitative Angaben über Beständigkeitskonstanten sind jedoch mit Vorsicht aufzunehmen (S 10).

222 Azofarbstoffe mit o-Hydroxy-o'-carboxygruppierung

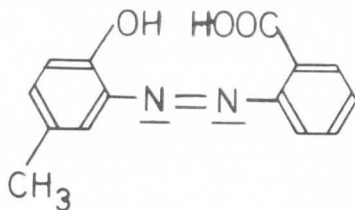
Die Auswahl der o,o'-Substituenten legt die Natur des Komplexes fest. Als analytische Gruppe für Mg^{2+} und Ca^{2+} kommt neben

der o,o'-Dihydroxy- die o-Hydroxy-o'-carboxygruppierung in Betracht (S 10) :

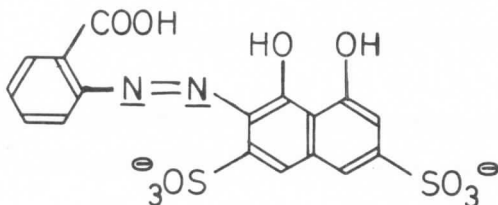


Dieses Bauprinzip ist verwirklicht in den Farbstoffen :

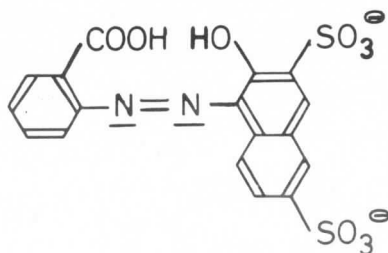
a) o-(2-Hydroxy-5-methylphenylazo)benzoesäure (S 9, D 2)



b) Chromotrop 2 C (o-Carboxyphenylazochromotropsäure),



c) Scarlet C 1-(2-Carboxyphenylazo)-2-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure , das auch unter dem Namen "Mordant Red 9" bekannt ist (F 2).

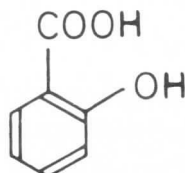
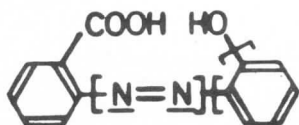


Scarlet C (K 5) kann mit Erfolg anstelle von Murexid als Indikator bei der komplexometrischen Titration von Calcium mit Äthylendiamintetraessigsäure verwendet werden. Chromotrop 2 C wird als spektralphotometrisches Reagens auf Eisen(III) empfohlen (M 1).

223 o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure eine vinyloge bzw. azologe Salicylsäure

Das hohe Bindungsvermögen von Chromotrop 2 C für Eisen(III) kann nach dem Vinylogie - bzw. Azologieprinzip erklärt werden (S 13). Demnach können Substituenteneinflüsse durch eine Konjugationskette fortgeleitet werden.

Die o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäuregruppierung kann daher als vinyloge bzw. azologe Salicylsäure aufgefaßt werden :



Salicylsäure vermag Fe(III) chelatartig zu binden. Die Komplexe sind außerordentlich stabil, der 1 : 1 Eisen(III)-salicylatkomplex ist sogar stärker als der entsprechende Benzhydroxamatkomplex (S 6).

23 Chelataustauscher mit o,o'-disubstituierter Azo- bzw.
Salicylsäuregruppierung

Hochpolymere mit einer Azogruppe sind bereits als Elektronenaustauscher bekannt (S 1). Sie entstehen durch Nitrierung von Polystyrol, das dann zum Amin reduziert und diazotiert wird. Diese polymere Diazokomponente kann mit aktiven Monomeren, z.B. Methylenblau, kuppeln.

Die Verknüpfung von Chelatbildnern nach dieser Methode ist ebenfalls möglich, jedoch übt die Azogruppe in diesem Fall eine untergeordnete komplexchemische Funktion aus (T 1, R 4).

Chelataustauscher mit o,o'-disubstituierten Azogruppen sind bisher nur vereinzelt in der Literatur beschrieben. Auf der Grundlage von o,o'-Dihydroxyazobenzol (P 2) basiert ein Kondensationsharz. Es weist wie die Polyazoderivat der Chromotropsäure (S 2), die in Form niedermolekularer Polymerisate anfallen, geringe mechanische und chemische Stabilität auf.

Ein stabiles Polymerisat mit einer o-Hydroxy-o'-arsonoazogruppierung (P 1) hat wegen der niedrigen Kapazität keine Bedeutung erlangt.

Wegen der Verwandtschaft der o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure zur Salicylsäure sollen die Chelataustauscher auf Salicylsäurebasis nicht unerwähnt bleiben.

Salicylsäure ist die Grundlage mehrerer Kondensationsharze, die durch Cokondensation von Salicylsäure, einer weiteren phenolischen Komponente und Formaldehyd synthetisiert werden (H 2). Sie sind somit leicht zugänglich, weisen aber erhebliche Nachteile auf (Kap. 25).

Das hohe Sorptionsvermögen für Erdalkalikationen konnte zur Entfernung von Ca^{2+} und Mg^{2+} aus Salzlaugen, die zur elektrolytischen Herstellung von Chlor und Natronlauge bestimmt sind, ausgenutzt werden (R 1).

Eine andere Arbeit erwähnt die hohe Selektivität eines Salicylsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes für Fe(III) (D 1).

24 Analytische Fragestellungen

Die unterschiedliche Stabilität der fest in ein Makromolekül eingebauten Erdalkalikomplexe wurde zu elutionschromatischen Trennungen des Systems Ca^{2+} / Sr^{2+} herangezogen. Diese zeigen jedoch gegenüber den Trennungen an konventionellen, stark sauren Kationenaustauschern unter Zuhilfenahme organischer Komplexbildner im Elutionsmittel erhebliche Nachteile.

Der Einsatz von Chelataustauschern ist bei der frontanalytischen Abtrennung von Spuren in Gegenwart hoher Elektrolytüberschüsse lohnender.

Probleme dieser Art sind die Erdalkalientfernung aus Alkalisalzen und die Herstellung extrem eisenfreier Präparate. Über das Verhalten dieser Elemente an Chelataustauschern liegt bereits einiges Material vor.

241 Chromatographische Trennungen des Systems Ca^{2+} / Sr^{2+}
an konventionellen Kationenaustauschern und Chelataus-
tauschern

Dieses Trennproblem stellt sich bei radiochemischen Untersuchungen über ^{90}Sr -Gehalte in Wasserproben, die durch Fall-out oder Wash-out mit diesem Nuklid kontaminiert sind (K 3). Zu seiner Abtrennung von dem in den Wässern im Überschuß vorhandenen Ca^{2+} werden Fällungsverfahren vorgeschlagen, die wenig wirksam sind und durch chromatographische Verfahren ersetzt wurden.

Eine befriedigendere Lösung des Problems bieten die elutionschromatographischen Trennungen an Ionenaustauschern.

Eine Vielzahl von Arbeiten befaßt sich mit diesem Trennproblem unter Zuhilfenahme von konventionellen Kationenaustauschern. Trennverfahren an Chelataustauschern sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden.

2411 Trennung an stark sauren Kationenaustauschern

Je nach der Zusammensetzung des Elutionsmittels sind zwei Prinzipien bekannt : Die Anwendung anorganischer Säuren und Salze und die Anwendung organischer Komplexbildner.

24111 Elutionsmittel : Anorganische Säuren und Salze

Infolge der Ähnlichkeit der effektiven Ionenradien von Ca^{2+} und Sr^{2+} bestehen nur geringe Affinitätsunterschiede zum Austauscher. Die Trennung erfordert daher lange Säulen, was wiederum zu langen Trennzeiten und großen Eluatvolumina führt (T 2). Zuerst wird Ca^{2+} , dann Sr^{2+} eluiert.

Eine Trennung dieses Systems (1 mval Ca^{2+} , 2 mval Sr^{2+}) an Wofatit KPS erfolgt mit Ammoniumchlorid an einer 240 cm Säule (H 4). Insgesamt sind zur Ablösung der beiden Ionen etwa 4000 ml erforderlich. Die Ca^{2+} - Bande erstreckt sich von 2008 - 2936 ml, die Sr^{2+} - Bande von 2936 - 4076 ml. Bei einer Elutionsgeschwindigkeit von etwa 1 ml/min sind zur Isolierung des Ca^{2+} 50 h und zur Abtrennung des Sr^{2+} 66 h erforderlich.

24112 Elutionsmittel : Organische Komplexbildner

Die verschiedene Stabilität der Sr^{2+} - und Ca^{2+} - Komplexe erhöht ihre Affinitätsunterschiede an dem Austauscher und bewirkt so eine Verbesserung des Trenneffektes. Auch hier wird zuerst Ca^{2+} , dann Sr^{2+} eluiert.

Im Millimolbereich liegen Untersuchungen über die Trennung Ca^{2+} / Sr^{2+} an Dowex 50 durch Elution mit Ammoniumlactat (L 2) bzw. Ammoniummalonat (S 15) vor.

Im ersten Fall erfolgt die Calciumelution zwischen 45 und 75 ml, die Strontiumelution zwischen 80 und 123 ml. Aus den angegebenen Durchflußgeschwindigkeiten ergibt sich für die Abtrennung des Ca^{2+} 54 min, für die des Sr^{2+} 88 min.

Bei der Trennung mittels Ammoniummalonats erscheint Ca^{2+} zwischen 230 ml und 340 ml im Eluat, Sr^{2+} zwischen 390 und 725 ml, wo- für 170 bzw. 360 min erforderlich sind.

Die Reindarstellung der Komponenten erfolgt durch Abtrennung des organischen Liganden. Im Falle des Ammoniummalonats gelingt die thermische Zersetzung bereits bei niedriger Temperatur, was eine einfache Isolierung der reinen Calcium - und Strontiumverbindungen erlaubt. Auch wird der Vorschlag gemacht, die Eluate der getrennten Erdalkalikationen durch Ansäuern auf pH 1,5 an einem stark sauren Austauscher von ihrem Liganden zu befreien. Bei der anschließenden Elution mit HCl liegt dann das Erdalkalikation neben der leicht flüchtigen Säure vor.

2412 Trennung an Chelataustauschern

Seit Bekanntwerden der chelatbildenden Ionenaustauscher wird versucht, die unterschiedliche Stabilität der Chelatkomplexe von Calcium und Strontium zu einer Trennung auszuwerten. Zwei diesbezügliche Arbeiten sind bekannt geworden.

Der Chelataustauscher Dowex A-1 ermöglicht keine einwandfreie Trennung (O 2). Getrennte Elution erfolgt bisher nur an dem Chelataustauscher auf 2,6-Pyridindicarbonsäurebasis (B 6).

Die Elution erfolgt mit Ammoniumacetat, wobei zuerst Strontium im Ablauf erscheint. Seine unregelmäßig geformte Bande erstreckt sich von 20 - 660 ml, wozu bei einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 1 ml/min 660 min erforderlich sind. Da die letzten Strontiumspuren stark nachschleppen, wird zu deren Ablösung das Elutionsmittel gewechselt. Danach wird Calcium mit einer 1 M Säure verdrängt.

2413 Vergleich der Trennungen

Auf Grund der angegebenen Trennzeiten gelingt die rascheste elutionschromatographische Trennung des Systems $\text{Ca}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$ an stark sauren Kationenaustauschern, wenn dem Elutionsmittel ein organischer Komplexbildner beigelegt ist.

Man hat in der Tatsache, daß die Komponenten bei der Trennung an Chelataustauschern in Gegenwart flüchtiger Verbindungen anfallen, einen Vorteil gesehen (B 6). Nachdem nun aber mit Ammoniummalonat ein thermisch leicht zerlegbarer Ligand vorhanden ist, der sich auch auf chemischem Weg an Ionenaustauschern von den Erdalkalikationen abtrennen läßt, ist kein wesentlicher Vorteil in der Anwendung von Chelataustauschern auf dieses Problem zu sehen.

Die Elution mittels verdünnter anorganischer Säuren oder Salze führt notwendigerweise zu größeren Eluatvolumina und damit zu längeren Trennzeiten als sie im System "Stark saurer Kationenaustauscher - organischer Komplexbildner im Elutionsmittel" anfallen, da die Chelataustauscher die Komponenten durch zusätzliche Chelatbildung binden.

Ein System "Chelataustauscher - organischer Komplexbildner im Elutionsmittel" bringt für das $\text{Ca}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$ - Trennproblem ebenfalls keinen Vorteil, da die in der Literatur beschriebenen Calciumkomplexe durchweg stabiler als die entsprechenden Strontiumverbindungen sind (M 2). Ein Trenneffekt durch den Komplexbildner in der festen Phase wird dann durch den in umgekehrter Richtung wirkenden Effekt des eluierenden Komplexbildners ausgeglichen.

242 Erdalkaliselektivität von Chelataustauschern

Infolge Komplexbildung ist die Sorption der Erdalkalikationen an Chelataustauschern gegenüber konventionellen Austauschern verstärkt. Diese Eigenschaft bleibt in Gegenwart der nichtkomplexbildenden Alkalikationen erhalten. Chelataustauscher sind daher im Vergleich zu ihnen erdalkaliselektiv.

Trennverfahren auf dieser Basis sind Elutionschromatographie und Frontanalyse.

Die elutionschromatographische Trennung der Erdalkalien von den Alkalien, die im Mikrobereich erfolgt, stellt kein sonderliches

analytisches Problem dar und kann bequemer mit den üblichen Austauschern gelöst werden.

Im Makrobereich jedoch, bei der frontanalytischen Abtrennung der Erdalkalispuren von hohen Alkaliüberschüssen zeigen die Chelataustauscher ihre Überlegenheit.

Über dieses Problem liegen die meisten Erfahrungen mit dem kommerziellen Chelataustauscher Dowex A-1 vor.

Testlösungen, die in 8 %-iger NaCl-Lösung 0,1 % CaCl_2 bzw. MgCl_2 als Spurenbestandteil enthalten, werden solange über ein Harzbett geleitet, bis im Eluat Erdalkalispuren nachzuweisen sind. Der Durchbruch der o.a. Erdalkalikationen erfolgt nach einem Eluatvolumen, das das neunfache des Harzbettvolumens ausmacht (D 3).

Weitere Arbeiten über die Spurenabtrennung von Erdalkalikationen in Gegenwart eines hohen Alkaliüberschusses an Dowex A-1 betonen seine Selektivität für die genannten Kationen (R 2, O 3).

Von den Chelataustauschern, denen andere Komplexbildner als Iminodiessigsäure zugrunde liegen, soll an dieser Stelle nur die Eigenschaft des bereits in Kap. 23 genannten Salicylsäure-austauschers, Verunreinigungen von Calcium und Magnesium aus Salzlaugen zu sorbieren, vermerkt werden (R 1).

243 Verhalten von Spuren Eisen an Chelataustauschern

Über die Leistungsfähigkeit des Iminodiessigsäure enthaltenden Handelsproduktes Chelex 100 (analytische Form von Dowex A-1) gegenüber Eisenspuren liegen Angaben vor. Sie besagen, daß ihre Abtrennung aus Meerwasser mit geringer Wirksamkeit erfolgt (R 3).

Die Sorption von Eisenspuren aus Alkali - und Erdalkalisalzen an Dowex A-1 wurde in einer weiteren Arbeit quantitativ untersucht (C 1). Bei einer mit Eisenspuren versetzten 10 %-igen NaCl-Lösung liegt das Volumenverhältnis Eluatvolumen / Säulenvolumen, bei dem das Spurenmetall durchbricht, bei 63, bei einer 15 %-igen $MgSO_4$ - Lösung bei 45 und bei einer 1,3 M $(NH_4)_2HPO_4$ - Lösung schließlich bei 16.

Diese Angaben gelten zum Teil für Fe(II)-Spuren. Jedoch wird durch Komplexierung an Chelataustauschern aus Eisen(II) außerordentlich rasch Eisen(III) gebildet. Wegen dieser leichten Oxydierbarkeit sollten daher beim praktischen Gebrauch die Eigenschaften des Eisen(III)komplexes berücksichtigt werden (H 2).

Vergleichbare Werte über den Durchbruch von Eisen(III)spuren an Chelatkondensationsharzen auf Salicylsäurebasis sind nicht vorhanden.

Durch Kondensation von Pentahydroxyflavon mit Formaldehyd wird ein weiterer eisen(III)selektiver Kationenaustauscher erhalten (V 1). Er hat wie das Chelatharz auf Alginsäurebasis (S 12).

wegen der geringen chemischen und thermischen Stabilität keine Bedeutung erlangt. Alginsäure zersetzt sich bereits ab 50°C und ist in Alkalien löslich. Für den Austauscher auf Flavonbasis fehlen diesbezügliche Angaben.

Hohe Selektivität für Eisen zeigen die Austauscher auf Hydroxamsäurebasis (B 7, C 3). Mit einem solchen Chelataustauscher können z.B. aus zwei Litern 1 M Magnesiumchloridlösung, die 10^{-6} M an Eisen(III)chlorid ist, 98,8 % des Eisens in einem einfachen Säulendurchlauf abgetrennt werden. Bei erneuter Aufgabe des Eluats steigt dieser Wert sogar auf 99,7 %. Dem hohen Sorptionsvermögen der Hydroxamsäureaustauscher steht ihre geringe chemische Stabilität gegenüber Säuren und Laugen entgegen. Außerdem zersetzt sich der gebildete Hydroxamsäure-Eisen-Komplex (W 2).

25 Mindestanforderungen an einen Chelataustauscher

An erster Stelle steht die Forderung nach hinreichender chemischer und thermischer Stabilität. Gerade in dieser Hinsicht lassen die Chelatkondensationsharze viel zu wünschen übrig. Sie unterliegen, wegen der unregelmäßigen Gestalt der Körner erhöhtem Abrieb und werden von Alkalien in erheblichem Umfang angegriffen (B 8).

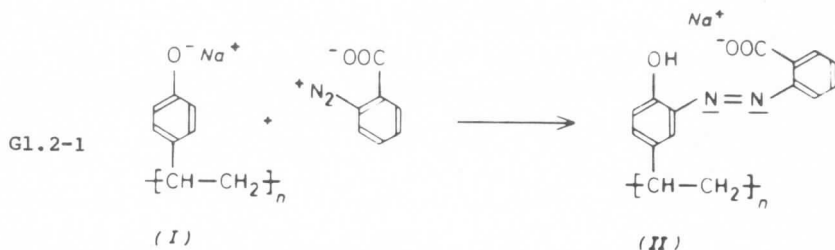
Schwerwiegend ist die Uneinheitlichkeit ihres Aufbaus. Sie enthalten eine Vielzahl Komplexbildner. Eine neuere Monographie (H 2) urteilt daher über Chelatkondensationsharze :

"Für die verankerten Chelatbildner kann keine eindeutige Struktur formuliert werden. Konstruktionen dieser Art sind häufig nur Wunschgebilde und tragen nicht selten dazu bei, die tatsächlichen Verhältnisse zu verschleiern."

Durch Polymerisation entstandene Chelataustauscher haben den Vorteil größerer chemischer und mechanischer Stabilität, obgleich die Forderung nach einem monofunktionellen Aufbau ebenfalls nur selten erfüllt ist.

26 Beschreibung der Synthese des neuen Chelataustauschers

Zur Herstellung der komplexchemischen wirksamen o-Hydroxy-o'-carboxyazogruppierung läßt man diazotierte Anthranilsäure auf Poly-4-hydroxystyrol(I) einwirken.



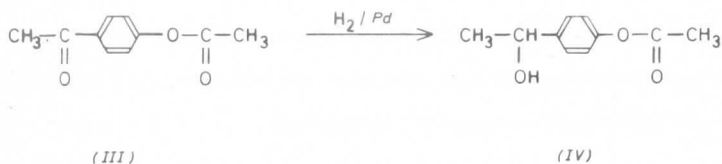
Zur Synthese des letzteren wird das bereits bekannte 4-Acetoxy-styrol (V) unter Zugabe von Divinylbenzol zum Poly-4-acetoxy-styrol (VI) polymerisiert. Zum Unterschied zu einer in der Literatur beschriebenen Lösungsmittelpolymerisation wird dabei

die vorteilhaftere Perl-Copolymerisation gewählt. Die Verseifung des Acetylderivats zu Poly-4-hydroxystyrol (I) gelingt rasch und schonend mit Hydroxylamin.

261 Darstellung von 4-Acetoxystyrol

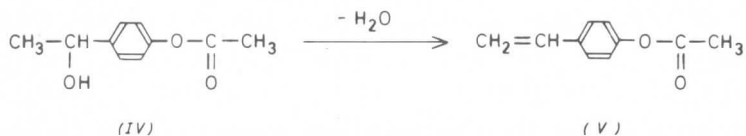
4-Acetoxystyrol wird nach folgender Reaktionsfolge erhalten (C 4) :

Im Handel erhältliches 4-Acetoxyacetophenon (III) wird zum sekundären Alkohol reduziert :



Gl. 2-2

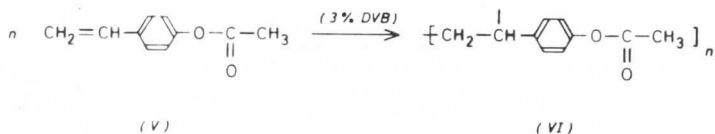
Das polymerisationsfähige 4-Acetoxystyrol (V), entsteht durch Wasserabspaltung nach :



Gl. 2-3

262 Perl-Copolymerisation von 4-Acetoxystryl mit Divinyl-
benzol

Durch Polymerisation von 4-Acetoxystryl entsteht Poly-4-acetoxystryl (VI).



Gl. 2-4

Poly-4-acetoxystryl wurde bereits aus 4-Acetoxystryl in einer Lösungspolymerisation synthetisiert (P 1). Das Polymere fällt hierbei in Form eines festen Blockes an, der nach Aushärtung bis zu der gewünschten Teilchengröße zerbrochen und ausgesiebt wird. Ein Teil der Ausgangssubstanz geht verloren, denn nur eine geringe Menge des Polymerisats erhält beim Zerbrechen zufällig die gewünschte Korngröße.

Diese Substanzverluste vermeidet die Perl-Copolymerisation, bei der das Polymerisat ausschließlich in der gewünschten Korngröße anfällt.

Ein Perlpolymerisat hat zudem den Vorteil der regelmäßig ausgebildeten Kugeln, die den Abrieb vermindern (H 1).

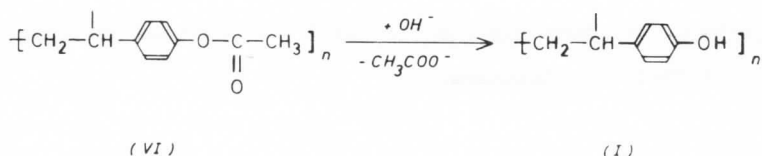
Reaktion Gl. 2-4 erfolgt unter Zusatz von Divinylbenzol , das eine Verknüpfung der linearen Poly-4-acetoxystyrolketten zu einem dreidimensionalen Gebilde und damit die Unlöslichkeit des Produktes bewirkt (S 14) .

Es wird technisches Divinylbenzol (Isomerengemisch) benutzt. Bei der Entstabilisierung des mit einem Inhibitor versetzten Divinylbenzolgemischs und nachfolgender Destillation ist zu beachten , daß je nach Fraktion die Zusammensetzung des Destillates sich stark ändert (B 10). Die Reinigung hat daher so zu erfolgen, daß die Gesamtmenge des zu reinigenden Divinylbenzolgemischs in die Vorlage überdestilliert .

Der Vernetzungsgrad legt die Porenweite und somit das Quellvermögen eines Austauschers fest. Eng damit verbunden ist die Geschwindigkeit des Ionenaustauschs (H 1). Chelataustauscher mit brauchbarer Austauschgeschwindigkeit dürfen nicht hoch vernetzt sein . Im vorliegenden Fall wird die Reaktion Gl. 2-4 unter Zusatz von 3 Mol-% gereinigtem technischem Divinylbenzolgemisch ausgeführt.

263 Darstellung von Poly-4-hydroxystyrol

Durch Verseifung von Poly-4-acetoxystyrol wird Poly-4-hydroxystyrol erhalten.



Gl. 2-5

Die Verseifung kann in wäßriger Alkalilösung, die aus 50 % Dioxan besteht, in 48 h unter Rückfluß (105°C) durchgeführt werden (P 1). Diese scharfen Reaktionsbedingungen bringen es mit sich, daß ein braun gefärbtes Produkt anfällt und wiederum Substanzverluste durch Harzbruch auftreten. Schonender und rascher gelingt die Esterverseifung mit Hydroxylamin (H 3 , L 1). Aus Poly-4-acetoxystyrol entsteht demnach hochmolekulares Poly-4-hydroxystyrol und die monomere Acethydroxamsäure.

Eine Verbesserung der Ausbeute dieser Reaktion gelingt durch Entfernung des Reaktionsproduktes Acethydroxamsäure aus dem System. Im gleichen Sinne wirkt ein Überschuß an Hydroxylamin.

Die Abtrennung der Acethydroxamsäure erfolgt in einfacher Weise, indem die Reaktion in einer Säule so ausgeführt wird, daß laufend frisches Hydroxylamin zutropft, während die Acethydroxamsäure im Eluat abläuft.

264 Kupplung von Poly-4-hydroxystyrol mit Diazoniumsalzen

Die Ausbeute der Kupplungsreaktion Gl.2 - 1 bestimmt die Kapazität des Chelataustauschers.

Die Kupplung wird durch die Gegenwart komplexbildender Kationen beeinflusst. So wird für die Reaktion von Phenol mit o-Hydroxybenzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Kupfer(II)salzen eine fünfundzwanzigmal höhere Ausbeute an o,o'-Dihydroxyazobenzol als bei Abwesenheit von Kupfer(II) angegeben (Y 1). Andererseits bewirken Cu(II)-Ionen auch eine wesentliche Beschleunigung der Kupplung (A 1). Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt um das Hundertfache der unkatalysierten Reaktion.

Im pH-Bereich 4,5 bis 13,2 ist die Kupplungsgeschwindigkeit proportional der Diazoniumkonzentration. Sie nimmt im Idealfall bis zum pK-Wert der phenolischen Kupplungskomponente um eine Zehnerpotenz pro pH-Einheit zu und bleibt nach Überschreiten des pK-Wertes über das Puffergebiet der Kupplungskomponente hinweg konstant, um dann rasch wieder abzusinken. Daraus ergibt sich ein optimaler pH-Wert von 10 bis 11 für die Kupplung von Phenolen mit Diazoniumsalzen (W 3). Die laufende pH-Überwachung mittels einer Glaselektrode ist also ratsam.

3 Experimenteller Teil

Bei der Festlegung der Struktur und der chemischen Eigenschaften des Austauschers kamen neben den klassischen Analysenverfahren physikalisch - chemische Untersuchungsmethoden zur Anwendung. Für die Synthese des Austauschers wird eine ausführliche Laborvorschrift gegeben. Schließlich werden mit dem neuen Chelataustauscher Probleme der Spurenabtrennung bearbeitet.

31 Untersuchungsmethoden

Dieser Abschnitt befaßt sich mit meßtechnischen Problemen. Die Herkunft der Chemikalien und Apparate, die Versuchsdurchführung und -auswertung, sowie zur Anwendung gekommene Analysenverfahren werden mitgeteilt.

311 Chemikalien und Radionuklide

Folgende Firmen lieferten die im Verlauf der Arbeit verwendeten Chemikalien :

MERCK	Salze in p.a. Qualität
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, rein

Die Reinheitsangaben für diese Salze wurden den Aufschriften der Chemikalienflaschen entnommen.

SCHUCHARDT	4-Acetoxyacetophenon
	Divinylbenzol
	t-Butylcatechol
DEGUSSA	Palladiumaktivkohle

BUCHLER	Strontium-85 (spez. Aktivität 6,8 mC/mg)
	Eisen-59 (spez. Aktivität 26 mC/mg)
FLUKA	Hydroxylaminhydrochlorid
	Anthranilsäure
WACKER	Polyviol M o5/14o

312 Untersuchung der Eigenschaften des Chelataustauschers

Die Untersuchung der Eigenschaften des Austauschers wurde nach verschiedenen Verfahren vorgenommen.

3121 Chemische und thermische Stabilität

Ionenaustauscher werden vorwiegend in wäßrigen Lösungen benutzt, sollen also über den üblichen pH-Bereich stabil sein. Eventuell durch Säuren oder Laugen auftretende Zersetzungen führen zu Bruchstücken, die in den betreffenden Eluat nachgewiesen werden können.

Azofarbstoffe absorbieren auch im sichtbaren Bereich des Spektrums. Bruchstücke des Chelataustauschers sind daher an einer Absorption in diesem Bereich zu erkennen.

Zur Aufnahme der Spektren diente das Spektralphotometer BECKMAN DK 2 A. Die Probeküvette nahm das durch den Chelataustauscher geflossene Eluat auf. Die Vergleichsküvette enthielt Elutionsmittel, das mit dem Austauscher nicht in Berührung kam.

Die thermische Stabilität wurde anhand einer thermogravimetrischen Abbaukurve untersucht. Zur Verfügung stand ein Gerät der Firma LINSEIS.

3122 Gleichgewichtsuntersuchungen

Die Lage der Gleichgewichte wurde im Schüttelverfahren ermittelt (H 1). Dieses gestattet die Durchführung von pH-Titrationen und die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten.

31221 Meßanordnung

Für innige Durchmischung von Austauscher - und Lösungsphase sorgte eine Eigenbau-Schüttelmaschine, die zur Aufnahme von 16 Polyäthylenflaschen von 100 ml Inhalt geeignet ist. Die Umdrehungsgeschwindigkeit betrug 15 Umdrehungen pro Minute.

31222 pH-Titration

Ionenaustauscher sind Polyelektrolytgele, deren zur Dissoziation befähigte Ankergruppen wie gewöhnliche Säuren und Basen nach Art einer pH-Titration bestimmt werden können (H 1).

Die direkte Titration ist wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung nicht möglich. Jeder Punkt der Neutralisationskurve wurde daher in einem eigenen Versuch ermittelt.

Je 0,5 Gramm Proben des lufttrockenen Austauschers in der H^+ -

Form werden in Polyäthylenflaschen mit steigenden Mengen wäßriger KOH-Lösung in einem definierten Lösungsvolumen versetzt und bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Der sich in der Lösungsphase einstellende pH-Wert wird mittels einer Glaselektrode angezeigt. Der Äquivalenzpunkt gibt die Anzahl der vorhandenen Festionen an, die 0,5 Gramm lufttrockener Austauscher enthält. Diese auf 1 Gramm bezogene Austauscherkonstante ist die Gewichtskapazität.

Die Meßanordnung bestand aus einer SCHOTT-Einstabmeßkette mit angeschlossenem KNICK-Röhrenvoltmeter. Die Eichung erfolgte mit Pufferlösungen der Fa. INGOLD von pH 4, 7 und 9.

31223 Verteilungskoeffizient

Da die Stabilität von Komplexen pH-abhängig ist, sind bei Chelataustauschern die Verteilungskoeffizienten eine Funktion des pH. Zur Aufrechterhaltung eines bestimmten pH-Wertes können Puffer verwendet werden (L 3, P 3, B 9), deren Bestandteile als Komplexbildner in die Verteilung der Kationen am Austauscher eingreifen.

Jedoch läßt sich die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten auch in Abwesenheit von Puffern durchführen.

Hierzu wurden 0,5 Gramm lufttrockener Austauscher in der H^+ -Form mit der äquivalenten Menge eines Erdalkalinitrats in insgesamt 100 ml Lösung steigenden Basengehaltes 48 h geschüttelt.

In jedem Meßgefäß wurde der pH ermittelt und auf einer Fritte die Austauscher- von der Lösungsphase durch Absaugen getrennt. Die den Austauscherkörnern anhaftende Außenlösung wurde mit wenigen ml Wasser entfernt, die wäßrige Phase in einen 250 ml Meßkolben eingebracht, mit Wasser bis zur Meßmarke aufgefüllt und aliquote Anteile auf ihren Salzgehalt analysiert.

Aus den so ermittelten Daten gilt für den Verteilungskoeffizienten $(\lambda_{M^{2+}})_{pH}$ bei einem bestimmten pH :

$$(\lambda_{M^{2+}})_{pH} = \frac{M_{M^{2+}} - m_{M^{2+}}}{m_{M^{2+}}} \cdot \frac{V}{g}$$

$$\frac{\text{mmol } M^{2+} / \text{Gramm lufttrockener Austauscher}}{\text{mmol } M^{2+} / \text{ml Außenlösung}}$$

$M_{M^{2+}}$ = Gesamtzahl der Mole M^{2+} im System
 $m_{M^{2+}}$ = Anzahl der Mole M^{2+} , die nach Gleichgewichtseinstellung in der wäßrigen Phase zurückbleiben,
 g = Masse des lufttrockenen Austauschers
 V = Volumen der wäßrigen Phase

3123 Säulenversuche

Die elutionschromatographischen und frontanalytischen Trennungen wurden im Säulenverfahren durchgeführt.

31231 Meßanordnung

Das Austauschermaterial befand sich in einer Säule von 27 cm

Länge und $0,94 \text{ cm}^2$ Querschnitt.

Die Säule war als Doppelwandgefäß an einen Thermostaten angeschlossen, dessen Temperatur bei allen Versuchen - soweit nichts anderes vermerkt wird - auf 20°C konstant gehalten wurde.

Zur Regelung der Strömungsgeschwindigkeit des Eluats diente eine Pumpe der Fa. BÜHLER. Der eingelegte Siliconschlauch verlor beim Arbeiten in aggressiven Medien (4 M HCl) seine Elastizität und wurde deshalb häufig ausgewechselt (S 11). Die genaue Förderleistung der Pumpe wurde durch Wägen des Vorratsgefäßes vor und nach der Elution ermittelt.

Als Mengenangaben für die Elutionslösung dienten V_E / V_B - Einheiten, wobei V_E das aufgefangene Eluatvolumen und V_B das Harzbettvolumen darstellen.

31232 Elutionschromatographie

Eine Probe des zu trennenden Gemischs wird am Kopf der Säule aufgegeben und mit einem geeigneten Elutionsmittel desorbiert.

Diese Arbeitstechnik ist nur im Mikromaßstab anwendbar. Als oberste Grenze gelten Mengen, die maximal 1 - 2 % der Gesamtkapazität der Säule betragen (T 2).

Die Komponenten des aufgegebenen Gemischs liegen im Eluat in den einzelnen Fraktionen neben einem Überschuß von Elutionsmittel vor.

31233 Frontanalyse

Bei der Frontanalyse wird das zu trennende Gemisch fortlaufend in die Säule eingewaschen. Je nach Selektivität erscheinen die einzelnen Bestandteile als Fronten im Ablauf (H 1).

Bei der Sorption von Spuren zeigt sich, daß die effektive Kapazität des Chelataustauschers wesentlich unter der maximal erreichbaren liegt. Schmale und lange Säulen sind daher erforderlich (H 2).

313 Analysenmethoden

Zur Charakterisierung der organischen Syntheseprodukte dienen C,H,N-Analysen.

Da die Überführung der Austauscherkörner in eine zur Aufnahme von IR-Spektren geeigneten Form analog dem bei der C,H,N-Analyse beschriebenen Verfahren erfolgt, wird in diesem Abschnitt auch über IR-spektroskopische Untersuchungen an Polymeren berichtet.

Bei anorganischen Analysen wurde auf die komplexometrische Titration, die Flammenphotometrie und radiochemische Meßmethoden zurückgegriffen.

3131 Elementaranalyse der Polymeren

Die organischen Analysenwerte wurden nach einem Verbrennungs-

verfahren (W 1) ermittelt .

Austauscherkörner zeigen eine zu langsame Verbrennung und lassen sich erst nach sorgfältiger Zerkleinerung analysieren. Verwendet wurde eine Achatmühle der Fa. FRITSCH, Typ Pulverisette. Die Mahldauer betrug 48 h.

Das staubfeine Produkt wurde anschließend 3 Tage in einer Trockepistole der Fa. DESAGA über P_2O_5 bei $110^{\circ}C$ getrocknet. Zu Beginn des Trocknungsprozesses wurde mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert.

Da die zu analysierenden Substanzen stark hygroskopisch waren, wurden sie in einem geschlossenen Gefäß innerhalb eines mit P_2O_5 gefüllten Exsiccators aufbewahrt.

Die Einhaltung der Trocknungsbedingungen ist für die Brauchbarkeit der Analysenwerte von ausschlaggebender Bedeutung. Tab.

3 - 1 gibt die Zusammensetzung der gleichen Probe Poly-4-hydroxystyrol für verschiedene Trocknungsbedingungen an (% O = 100 - % C - % H).

Tab.3 - 1 :

Trocken		% C	% H	% O
- zeit	- temperatur			
10 h	$75^{\circ}C$	77,7	6,83	15,47
72 h	$110^{\circ}C$	79,4	6,92	13,68

3132 IR-spektroskopische Untersuchungen an Polymeren

Bei der IR-Analyse von Feststoffen muß darauf geachtet werden, daß die Partikelgröße der durchstrahlten Substanz im KBr-Preßling eine bestimmte Größe nicht überschreitet. Dieser Wert liegt z.B. bei 30μ für Steinkohlen (0 1).

Die Austauscherkörner wurden daher, wie in Kap. 3131 beschrieben, sorgfältig 72 h in einer Pulvermühle zerkleinert und getrocknet.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das BECKMAN IR 10 - Gerät.

3133 Komplexometrie

Die im Konzentrationsbereich von mMol/l anfallenden Ca^{2+} und Sr^{2+} - Analysen wurden titrimetrisch mit 0,1 N Complexon III vorgenommen. Zur Indizierung dienten Calconcarbonsäure (M 3) bzw. ein Phtaleinmischindikator (M 3).

3134 Flammenphotometrie

Die Bestimmung von K^+ und Ca^{2+} im Konzentrationsbereich von mMol/l erfolgte je nach der Problemstellung auch am Flammenphotometer EPPENDORF.

Nach Festlegung der optimalen Brenngasdrucke (S 5) wurden für jede Konzentrationsbestimmung vier Durchlässigkeitsmessungen ausgeführt. Untersucht wurden drei Standards und die Probelösung

mit ähnlicher Konzentration. Die Konzentrationen der Standards wurden so gewählt, daß sich ein linearer Zusammenhang zwischen Photometerausschlag und Konzentration ergab.

3135 Radiochemische Analysen

Die einfache Bestimmung von Spuren Mengen ist mit ausreichender Genauigkeit nur mit radiochemischen Methoden möglich.

Zum Nachweis der γ -Strahlung der Nuklide ^{85}Sr und ^{59}Fe diente ein Bohrlochszintillationszähler mit Meßplatz der Fa. BERTHOLD.

Infolge der kurzen Halbwertszeiten (^{85}Sr : $t_{1/2} = 65 \text{ d}$; ^{59}Fe : $t_{1/2} = 45 \text{ d}$; 8 8) mußte bei der Auswertung der Versuche der Zerfall der Nuklide berücksichtigt werden. Alle Meßwerte wurden daher auf den Zeitpunkt des jeweiligen Versuchsbeginns bezogen.

Die Meßzeiten wurden so gewählt, daß die durch die Statistik des Zerfalls bedingte Standardabweichung unter 1 % der Nettoimpulsrate lag.

32 Synthese des Chelataustauschers

In diesem Abschnitt wird die Durchführung des in Kap. 26 skizzierten Syntheseweges genau behandelt.

321 Darstellung von 4-Acetoxyphenylmethylcarbinol

In einen 2 l Rührautoklaven gab man die Lösung von 300 Gramm 4-Acetoxyacetophenon in 700 ml Äthanol und preßte nach Zugabe von 10 Gramm zehnpromzentiger Palladiumaktivkohle 50 at Wasserstoff auf das Restvolumen auf. Nach sechsständigem Rühren bei 25°C wurde von dem Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Es verblieb ein viskoses Rohprodukt (271 g), das durch Destillation über eine Kolonne gereinigt wurde. Hier ist auf genaue Einhaltung von Druck und Temperatur zu achten, um Substanzverluste zu vermeiden.

Die Fraktion von 120 - 125°C / 2 mm enthielt 227 g reines 4-Acetoxyphenylmethylcarbinol (Lit. C 4 : Sdp₁ 115 - 125°C).

322 Darstellung von 4-Acetoxystyrol

227 g destilliertes 4-Acetoxyphenylmethylcarbinol wurden in einer Destillationsapparatur mit 2,4 g frisch geschmolzenem KHSO₄ und 2,4 g tertiärem Butylcatechol als Inhibitor zur Verhinderung einer unerwünschten Polymerisation versetzt. Nach Einstellung eines Druckes von 20 mm wurde der Reaktionskolben langsam auf 180°C erhitzt. Zunächst destillierte ein Vorlauf von 28 g ab. Die 4-Acetoxystyrolfraktion wurde zwischen 100 und 125°C / 20 mm in einer eisgekühlten Vorlage, die 800 mg tertiäres Butylcatechol enthielt, gesammelt.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 114 g. Im Kolben verblieb ein

nicht destillierbarer Rückstand, der bei weiterer Temperaturerhöhung zu Harzen polymerisierte.

Zur Abtrennung des Inhibitors vom 4-Acetoxystryrol wurde das Rohprodukt in 100 ml Äther gelöst, viermal mit je 50 ml 5 %-iger Na_2CO_3 -Lösung, zweimal mit je 50 ml gesättigter CaCl_2 -Lösung gewaschen und die ätherische Lösung über wasserfreiem CaCl_2 getrocknet. Die erste Na_2CO_3 -Lösung ist mit Vorsicht zuzugeben, wobei zunächst heftige Reaktion erfolgt.

Nach Abfiltration wurde der Äther abgezogen und das verbleibende 4-Acetoxystryrol über eine Kolonne abdestilliert. Gesammelt wurde die Fraktion von $85 - 90^\circ\text{C} / 1 \text{ mm}$ (Lit. C 4 : Sdp₁ $83 - 86^\circ\text{C}$).

Die Ausbeute an gereinigtem 4-Acetoxystryrol betrug 84 g.

323 Perl-Copolymerisation von 4-Acetoxystryrol mit Divinylbenzol

In Vorversuchen wurden an Styrol-Divinylbenzol-Perl-Copolymerisationen (B 12) die Reaktionsparameter ermittelt : Lösungsmittelmenge, Schutzkolloidmenge, Rührerform und Rührgeschwindigkeit.

Diese lassen sich auf die anschließende Perl-Copolymerisation von 4-Acetoxystryrol mit Divinylbenzol übertragen.

In einem 500 ml Kolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter

und Gaseinleitungsrohr wurden 500 mg Polyvinylalkohol M 05/140 in 250 ml ausgekochtem Wasser bei 50°C gelöst. Unter konstantem Rühren ließ man eine Lösung von 250 mg Benzoylperoxid in 0,22 Mol (= 35,6 g) 4-Acetoxystyrol und 7 mMol (= 2 ml) technischen Divinylbenzol (das analog Kap. 322 entstabilisiert und destilliert (29 - 31°C / 1 mm) wurde) langsam zufließen.

Der Tropftrichter wurde dann durch einen Rückflußkühler ersetzt, die Emulsion unter Überleiten eines N₂-Stromes auf 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur acht Stunden gehalten. Die Konstanz der Rührgeschwindigkeit muß gewährleistet sein.

Nach dem Abkühlen, das unter Rühren erfolgte, wurde das Polymerisat abfiltriert, in einem Soxhlet 24 h mit Methanol extrahiert und bei 50°C getrocknet.

Die Ausbeute betrug 33 g Poly-4-acetoxystyrol, das in Form regelmäßiger, glänzender Perlen anfiel (Abb. 3 - 1).



Abb.3 - 1 : 4-Acetoxystyrol-Divinylbenzol-Perl-Copolymerisat,
Vergrößerung 1 : 15

Die Elementaranalyse von mit 3 Mol-% Divinylbenzol vernetztem Poly-4-acetoxystyrol findet sich in Tab. 3 - 2 . Kohlenstoff - und Wasserstoffwerte wurden gemessen, der Sauerstoff wurde als Differenz zu 100 errechnet.

Tab. 3 - 2 :

Poly-4-acetoxystyrol (3 % DVB)	% C	% H	% O
Theoretischer Wert	74,6	6,24	19,22
Gefundener Wert	74,2	6,22	19,58

324 Darstellung von Poly-4-hydroxystyrol

Poly-4-hydroxystyrol kann nach zwei Arbeitstechniken hergestellt werden. Im ersten Fall handelt es sich um das übliche Rührverfahren, im anderen Fall um ein Säulenverfahren.

3241 Rührverfahren

In einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen 500 ml Kolben wurden 10 g (= 0,1125 Mol) Poly-4-acetoxystyrol in einer Lösung von 250 ml Methanol und 150 ml Wasser mit 42,6 g (= 0,6125 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 48,9 g (= 1,225 Mol) NaOH versetzt und 24 h unter Rühren am Rückfluß erhitzt.

Danach wurde das Polymerisat abfiltriert, in einer Säule mit 2 M HCl in die Phenolform umgewandelt und diese mit Wasser säure-

frei gewaschen.

3242 Säulenverfahren

In eine auf 50°C geheizte Säule von 0,94 cm² Querschnitt und 27 cm Länge brachte man 5 g in Wasser suspendiertes Poly-4-acetoxystyrol. Eluiert wurde mit einer Lösung, die pro 100 ml 21,3 g Hydroxylaminhydrochlorid und 24,5 g NaOH enthielt.

Während der Elution quoll das Polymere stark auf. Auch bildeten sich Blasen in der Säule. Man muß daher etwa stündlich die Elution unterbrechen und das Polymerisat in der Säule durch Hin- und Herschütteln auflockern und dadurch die Blasen entfernen.

Eine Angabe der Elutionsgeschwindigkeit hat wenig Sinn, da der Durchfluß durch Quellung und Blasenbildung stark gestört ist und nur ganz "geringe" Tropfenfolgen zuläßt.

In dem Eluat konnte mit Fe(III)salz Hydroxamsäure (F 1) nachgewiesen werden. Nach etwa sechs Stunden fiel der Versuch negativ aus. Das Polymere wurde dann bei Zimmertemperatur mit 2 M Salzsäure in die Phenolform umgewandelt und mit Wasser säurefrei gewaschen.

Sowohl bei dem Rühr- wie bei dem Säulenverfahren fiel das Polymere in Form leicht gelber Perlen an, die nach dem in Kap.3131 beschriebenen Verfahren analysiert wurden. Diese Analysenwerte enthält Tab. 3 - 3, wobei wiederum Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt und Sauerstoff als Differenz zu 100 berechnet wurde.

Tab. 3 - 3 :

Poly-4-hydroxystyrol (3 % DVB)	% C	% H	% O
Theoretischer Wert	80,3	6,73	12,97
Rührverfahren	79,4	6,92	13,68
Säulenverfahren	79,9	6,95	13,15

Den Sauerstoffgehaltem entsprechen Verseifungsausbeuten von 97,5 % beim Säulenverfahren und 91,3 % beim Rührverfahren.

325 Darstellung des Chelataustauschers

Die Umsetzung von Poly-4-hydroxystyrol mit diazotierter Anthranilsäure bildet den Abschluß des Syntheseweges und führt zu dem Chelataustauscher auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure.

3251 Diazotierung von Anthranilsäure

4,1 g (= 0,03 Mol) Anthranilsäure wurden in einem 100 ml Becherglas unter Rühren in 10 ml Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 8,5 ml konzentrierter HCl fiel die protonierte Anthranilsäure als dicker Kristallbrei an. Man gab nun gerade soviel Wasser zu, daß der Rührstab für gute Durchmischung sorgen konnte und kühlte in einer Eis - Kochsalzmischung auf 0°C ab. Anschließend setzte man tropfenweise eine Lösung von 2,3 g (= 0,033 Mol) NaNO_2 in 10 ml Wasser zu, wobei die Reaktionstemperatur 5°C nicht überschreiten soll . Am Ende war eine klare

Lösung von diazotierter Anthranilsäure entstanden.

3252 Azokuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit Poly-
4-hydroxystyrol

2 g (0,016 Mol) Poly-4-hydroxystyrol wurden mit 25 ml 2 M NaOH für 1/2 h durch einen Flügelrührer intensiv gerührt. Zu der auf 5°C abgekühlten Suspension wurde die nach Kap. 3251 frisch hergestellte Lösung von 0,03 Mol diazotierter Anthranilsäure unter ständigem Rühren tropfenweise zugegeben, wobei der pH-Wert des Reaktionsgemischs mit einer Glaselektrode laufend überwacht und durch gleichzeitige Zugabe von 2 M NaOH auf pH 10 - 11 gehalten wurde.

Die Temperatur soll für die ersten vier Stunden 5°C nicht überschreiten, anschließend wurde 20 h bei 15°C gerührt.

12 h nach Zugabe der Diazoniumsalzlösung hatte das Reaktionsgemisch den pH-Wert 7 angenommen. Mit 2 M NaOH wurde dann wieder pH 11 eingestellt und weitere 12 h gerührt. Am Rande des Becherglases sich absetzende Polymerteilchen wurden von Zeit zu Zeit mit wenig Wasser herabgespült.

Nach insgesamt 24 h Reaktionszeit wurde das tiefrote Polymere über ein Faltenfilter von der Lösung befreit und in einem Soxhlet 24 h mit Methanol extrahiert. In einer Säule erfolgte anschließend so lange Elution mit 50 %-iger methanolischer , einmolarer KOH , bis das Eluat farblos war. Mit 2 M HCl wurde die H^+ - Form des

Chelataustauschers hergestellt. Das Harz fiel in der in Abb. 3 - 2 gezeigten Perlform an.

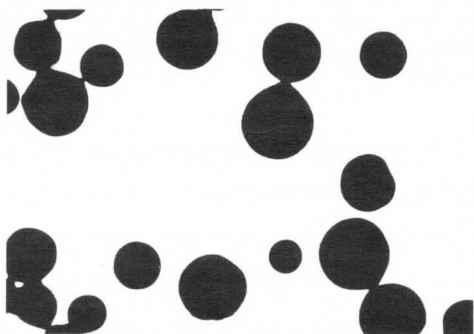


Abb. 3 - 2 : Chelataustauscher auf o-(2-Hydroxyphenylazo)-benzoesäurebasis, Vergrößerung 1 : 15

Für die Umsetzung in Gegenwart von Kupfer(II)ionen sind die Kuppelungsbedingungen abzuwandeln.

Man gab nach Zugabe der diazotierten Anthranilsäure 16 mmol einer gesättigten CuSO_4 -Lösung tropfenweise in das Reaktionsgemisch. Die weitere Bearbeitung erfolgte analog dem oben beschriebenen Verfahren.

Tab. 3 - 4 enthält die Ergebnisse der Elementaranalyse des Chelataustauschers. Bei den theoretischen Werten wurde der geringe Divinylbenzolgehalt vernachlässigt. Die Synthesen I - III wurden ohne , IV und V unter Zusatz von Kupfer(II)ionen ausgeführt.

Tab. 3 - 4 :

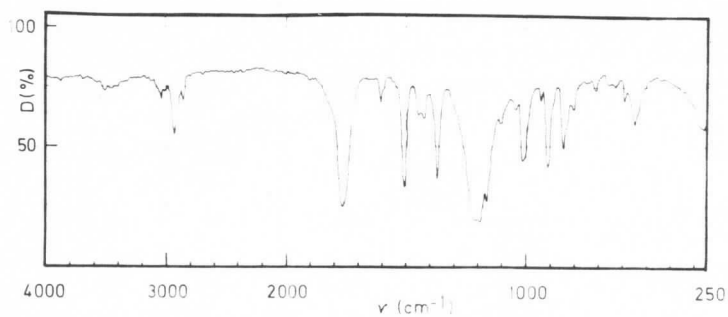
Chelataustauscher	% C	% H	% N
Theoretische Zusammensetzung	67,2	4,48	10,45
Synthese I	66,3	4,41	9,5
Synthese II	66,1	4,42	9,0
Synthese III	66,5	4,28	8,9
Synthese IV / Cu	67,4	4,65	9,1
Synthese V / Cu	67,3	4,72	8,5

Der Mittelwert des Stickstoffgehaltes aller Produkte liegt bei 9,1 %.

326 IR - Spektren

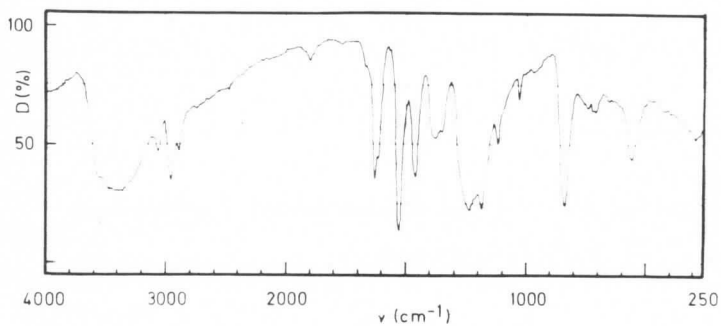
Die IR-Spektren der Syntheseprodukte wurden im Bereich von 250 - 4000 cm^{-1} in KBr aufgenommen.

Abb. 3 - 3 zeigt das IR - Spektrum des Poly-4-acetoxystyrols, Abb. 3 - 4 das des Poly-4-hydroxystyrols und Abb. 3 - 5 das des Chelataustauschers auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure. Die Diskussion der Spektren erfolgt in Kap. 41 bzw. 423.



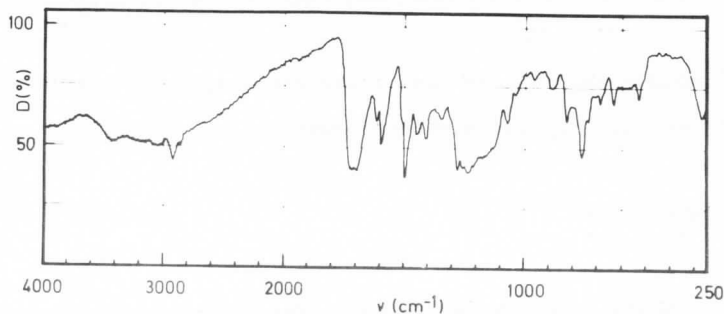
IR-Spektrum von Poly-4-acetoxystyrol

Abb. 3 - 3



IR-Spektrum von Poly-4-hydroxystyrol

Abb. 3 - 4



IR-Spektrum des Chelataustauschers auf o-(2-Hydroxyphenyl-azo)benzoesäurebasis

Abb. 3 - 5

33 Eigenschaften des Chelataustauschers

Die an dem Chelataustauscher vorgenommenen Untersuchungen werden in diesem Abschnitt abgehandelt. Physikalische und chemische Eigenschaften sowie die Anwendbarkeit auf analytische Probleme werden mitgeteilt.

331 Herstellung lufttrockener Produkte und Aufbewahrung

Der in der H^+ -Form in Kontakt mit destilliertem Wasser stehende Austauscher wurde auf einer Fritte von der Lösung befreit. Nach 15 Minuten wurde das Absaugen unterbrochen.

Die Verfolgung des Gewichtsverlaufes zweier Austauscherproben, die sich in einem großen abgeschlossenen Kasten mit einem wassergefüllten Becherglas befanden, ergab nach ca. 200 h die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes. Hier änderte sich das

Gewicht kaum mehr. Die Schwankungen lagen unter ein Prozent.

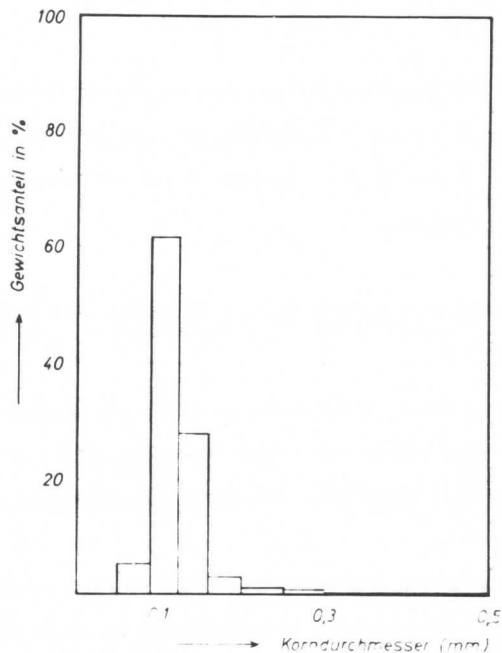
Der so behandelte, lufttrockene Austauscher wurde in einer geschlossenen Polyäthylenflasche aufbewahrt.

332 Siebanalyse

Mit einem Siebsatz wurde der in den lufttrockenen Zustand gebrachte Austauscher auf seine größenmäßige Zusammensetzung hin untersucht.

Abb. 3 - 6 gibt diese prozentuale Verteilung wieder.

Abb. 3 - 6



Siebanalyse des Chelataustauschers

Die Umrechnung auf die amerikanische Normsiebnummer zeigt, daß der Chelataustauscher in der für chromatographische Zwecke günstigen Korngröße von 100 - 200 mesh vorlag. Das entspricht einem Korndurchmesser von 0,075 - 0,150 mm (T 2).

333 Chemische und thermische Stabilität

Nach dem im Kap. 3121 beschriebenen Verfahren wurde die chemische Stabilität des Chelataustauschers gegenüber Säuren und Laugen geprüft. Das Spektrum der Eluate - pH 0 bzw. pH 12,50 - zeigte im Bereich von 360 bis 800 nm keinerlei auf Harzbruchstücke hinweisende Absorption.

Auf der Thermowaage verlor der lufttrockene Austauscher zwischen 34°C und 192°C insgesamt 1,82 % Wasser. Darüber begann Zersetzung.

Abb. 3 - 7 bringt die Abbaukurve als Funktion der Temperatur.

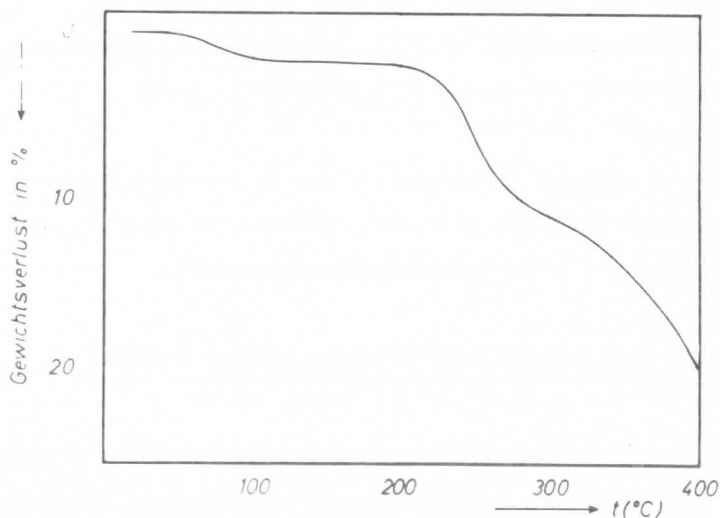


Abb. 3-7

Thermische Zersetzung des Chelataustauschers

334 pH-Titrationen des Chelataustauschers

Bei den potentiometrischen Titrationen des Chelataustauschers muß zwischen pH-Titrationen in Abwesenheit und in Gegenwart komplexbildender Kationen unterschieden werden.

3341 pH-Titration in Abwesenheit komplexbildender Kationen

Die nach Kap. 31222 aufgenommene Neutralisationskurve des Chelataustauschers zeigt Abb. 3 - 8. Aufgetragen ist der pH-Wert der Außenlösung gegen die Milliäquivalente zugesetzter Base.

Die mit H^+ gekennzeichnete Kurve bezieht sich auf die Umsetzung von 0,5 g lufttrockenem Austauscher mit steigenden Mengen KOH.

Der mit K^+ gekennzeichneten Kurve lagen Lösungen zugrunde, die jeweils soviel KNO_3 enthielten, daß sich zusammen mit den K^+ -Ionen der Titratorbase eine K^+ - Konzentration von 0,148 M ergab. Für die Ionenstärke der Lösung gilt daher $I = 0,148$.

Aus der Titrationskurve H^+ bzw. K^+ in Abb. 3 - 8 wird der stöchiometrische Punkt mit 3,20 mMol bestimmt. Er bedeutet die Gewichtskapazität / Gramm lufttrockenem Austauscher.

3342 pH-Titration in Gegenwart komplexbildender Kationen

Je 0,5 g (1,60 mMol) lufttrockener Austauscher in der H^+ - Form wurden in 15 Polyäthylenflaschen mit steigenden Mengen KOH-Lö-

sung versetzt. Sie enthielt die zur Einstellung von $c_{K^+} = 0,1 \text{ M}$ erforderliche Menge KNO_3 und zusätzlich $1,60 \text{ mmol Ca}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in insgesamt 100 ml Lösung. Für die Ionenstärke der Lösung gilt somit $I = 0,148$.

Der nach 48 h in der Außenlösung herrschende pH-Wert ist in Abb. 3 - 8 gegen die Milliäquivalente zugefügter KOH aufgetragen.

Die mit Sr^{2+} bezeichnete Kurve gibt den sich in Gegenwart von Sr^{2+} - Ionen einstellenden pH-Wert an. Analoges gilt für Ca^{2+} .

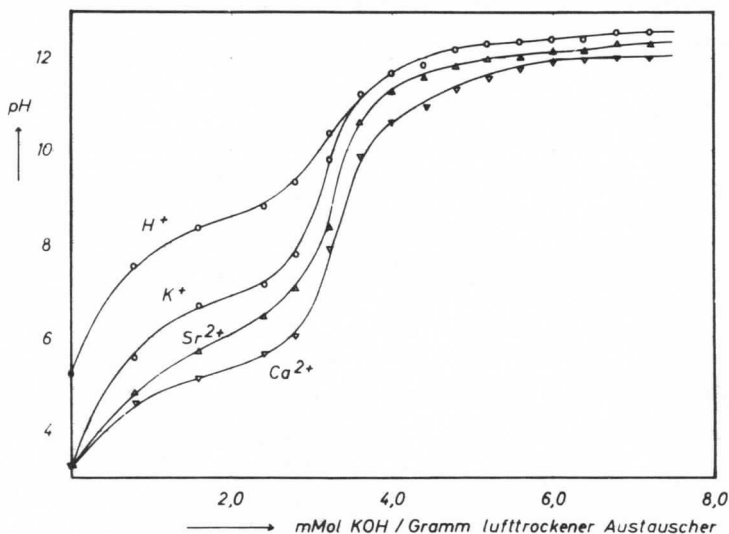


Abb. 3-8

Titrationsskurven des Chelataustauschers

H^+ : in Abwesenheit von Neutralelektrolyt

K^+ : $0,148 \text{ M K}^+ (I=0,148)$

Sr^{2+} : $0,1 \text{ M K}^+$ und $0,016 \text{ M Sr}^{2+} (I=0,148)$

Ca^{2+} : $0,1 \text{ M K}^+$ und $0,016 \text{ M Ca}^{2+} (I=0,148)$

335 Verteilungskoeffizienten von Calcium und Strontium als Funktion des pH

Gemäß Kap. 31223 wurden je 0,5 g (1,60 mmol) lufttrockener Austauscher in der H^+ - Form mit der äquivalenten Menge $Ca(NO_3)_2$ bzw. $Sr(NO_3)_2$ und steigenden Mengen KOH in insgesamt 100 ml Lösung versetzt. In dieser Lösung wurde durch Zugabe von KNO_3 eine Konzentration $c_{K^+} = 0,1$ M eingestellt.

pH und Verteilungskoeffizienten wurden nach 48 stündigem Schütteln bestimmt. Abb. 3-9 gibt die Verteilungskoeffizienten für Ca^{2+} und Sr^{2+} als Funktion des in der Außenlösung sich einstellenden pH-Wertes an.

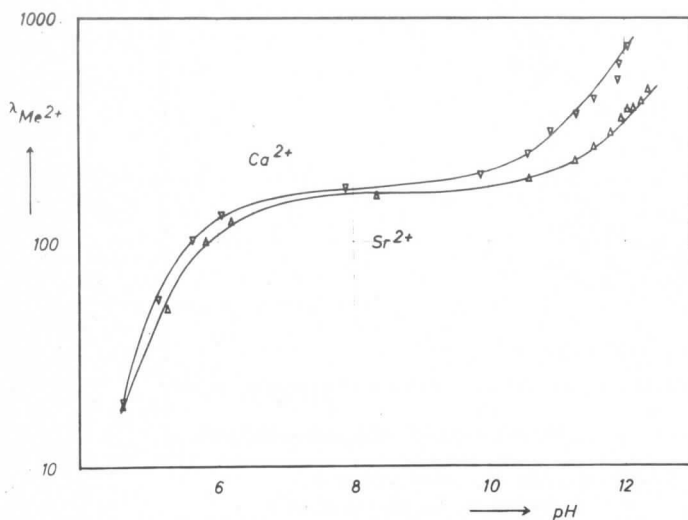


Abb. 3-9

Verteilungskoeffizienten von Ca^{2+} und Sr^{2+} in Abhängigkeit vom pH
der Außenlösung

Die Ca^{2+} - und Sr^{2+} - Werte wurden komplexometrisch nach Kap. 3133

ermittelt.

336 Elutionschromatographische Trennungen

Mit dem Austauscher ließ sich eine einwandfreie Trennung der Systeme K^+ / Ca^{2+} und Ca^{2+} / Sr^{2+} ausführen. Letztere war auch bei hohen Ca^{2+} - Überschüssen wirksam.

3361 Trennung Kalium / Calcium

Unter den angegebenen Bedingungen ließen sich beide Elemente voneinander trennen. Zur Herstellung der Beladungsform des Austauschers wurde dieser so lange mit 0,25 M NH_4Ac -Lösung, die mit HCl auf pH 5,50 eingestellt war, eluiert, bis der pH des Zulaufs dem des Ablaufs entsprach.

Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers	: NH_4^+ -Form, pH = 5,50
Harzbettvolumen	: 20,6 ml
Querschnitt der Säule	: 0,94 cm ²
Elutionsmittel	: 0,25 M NH_4Ac , pH = 5,50
Durchflußgeschwindigkeit	: 0,5 ml/min
Analysenlösung	: 0,283 mMol Ca^{2+} 0,272 mMol K^+

Die K^+ - und Ca^{2+} - Werte wurden flammenphotometrisch nach Kap. 3134 ermittelt.

Konzentrationsverlauf im Eluat (Abb. 3-10) :

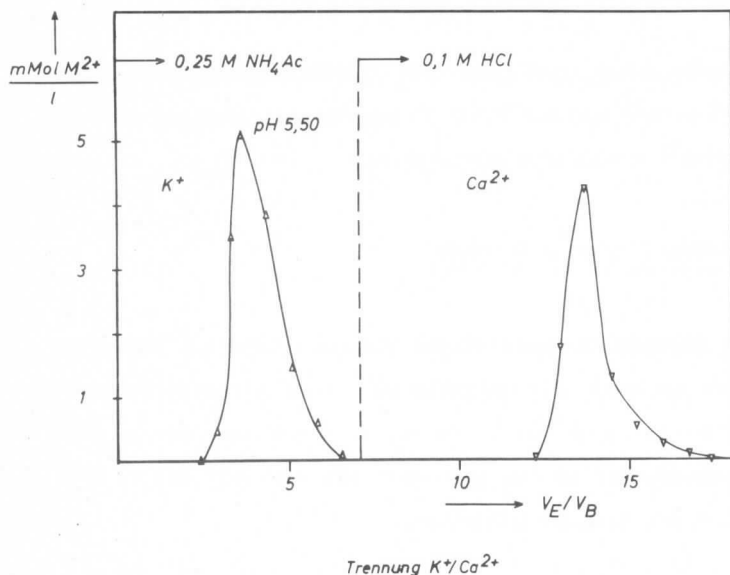


Abb. 3-10

3362 Trennung Calcium / Strontium

An dem Chelataustauscher ließen sich Ca^{2+} und Sr^{2+} trennen.

Zur Elution des Sr^{2+} dienten Pufferlösungen. Für pH-Werte < 7 war die Grundlage NH_4Ac , dem die erforderliche Menge HCl beigegeben wird. Alkalische Puffer bestanden aus einer NH_4Cl -Lösung vorgegebener Konzentration, die entsprechende Mengen NH_3 enthielt.

Die folgenden Versuche zeigen den Einfluß von pH und Konzentration des Elutionsmittels auf die Trennung. Die Beladungsform

richtete sich nach der Zusammensetzung des Puffers. Der Austauscher wurde so lange mit Pufferlösung eluiert, bis der pH des Zulaufs dem des Ablaufs gleich war.

In den Eluaten wurden Ca^{2+} und Sr^{2+} flammenphotometrisch, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ radiochemisch bestimmt. Zur Ausmessung im Bohrlochkristall gelangten jeweils 16 ml des $^{85}\text{Sr}^{2+}$ - haltigen Eluates.

a) Elutionsmittel : 0,20 M NH_4Ac , pH = 5,58

Unter diesen Bedingungen erschienen Ca^{2+} bzw. Sr^{2+} selbst nach 115 V_E / V_B nicht im Eluat.

Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers	: NH_4^+ -Form, pH = 5,58
Harzbettvolumen	: 21,4 ml
Querschnitt der Säule	: 0,94 cm^2
Elutionsmittel	: 0,20 M NH_4Ac , pH = 5,58
Durchflußgeschwindigkeit	: 0,5 ml/min
Analysenlösung	: 0,28 mMol Sr^{2+} 0,28 mMol Ca^{2+}

b) Elutionsmittel : 1 M NH_4Ac , pH = 5,35

Ca^{2+} und Sr^{2+} erschienen ungetrennt nach etwa 20 V_E / V_B im Eluat.

Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers	: NH_4^+ -Form, pH = 5,35
Harzbettvolumen	: 21 ml
Querschnitt der Säule	: 0,94 cm ²
Elutionsmittel	: 1 M NH_4Ac , pH = 5,35
Durchflußgeschwindigkeit	: 0,5 ml/min
Analyselösung	: 0,28 mMol Sr^{2+} 0,28 mMol Ca^{2+}

Konzentrationsverlauf im Eluat (Abb.3-11) :

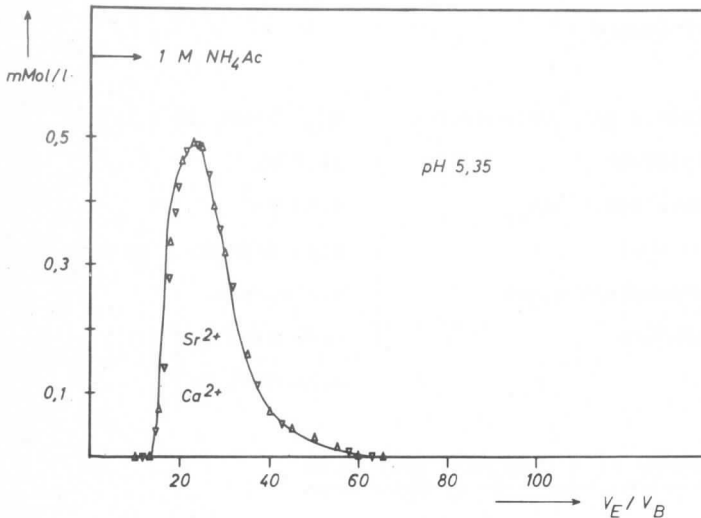


Abb.3-11

Gemeinsame Elution von Ca^{2+} und Sr^{2+}
Elutionsmittel : 1 M NH_4Ac
pH : 5,35

c) Elutionsmittel : 4 M NH_4Cl , pH = 8,25

Das Maximum der $^{85}\text{Sr}^{2+}$ - Bande lag unter diesen Bedingungen bei $81 V_E / V_B$.

Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers : NH_4^+ -Form, pH = 8,25

Harzbettvolumen : 20,8 ml

Querschnitt der Säule : $0,94 \text{ cm}^2$

Elutionsmittel : 4 M NH_4Cl , pH = 8,25

Durchflußgeschwindigkeit : 1 ml/min

Analysenlösung : 15 μC $^{85}\text{Sr}^{2+}$

Konzentrationsverlauf im Eluat (Abb.3-12) :

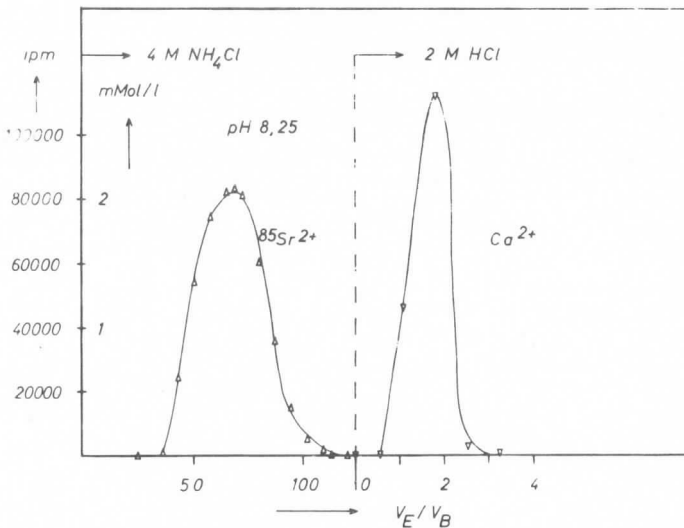


Abb.3-12

Trennung $^{85}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$
Elutionsmittel : 4 M NH_4Cl
pH : 8,25

Ca^{2+} konnte anschließend mit 2 M HCl eluiert werden.

d) Elutionsmittel : 2 M NH_4Cl , pH = 8,30

Das Maximum der $^{85}\text{Sr}^{2+}$ - Bande lag unter diesen Bedingungen bei $173 V_E / V_B$.

Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers : NH_4^+ -Form, pH = 8,30

Harzbettvolumen : 20,7 ml

Querschnitt der Säule : 0,94 cm^2

Elutionsmittel : 2 M NH_4Cl , pH = 8,30

Durchflußgeschwindigkeit : 1 ml/min

Analyselösung : 15 μC $^{85}\text{Sr}^{2+}$
0,094 mmol Ca^{2+}

Konzentrationsverlauf im Eluat (Abb.3-13) :

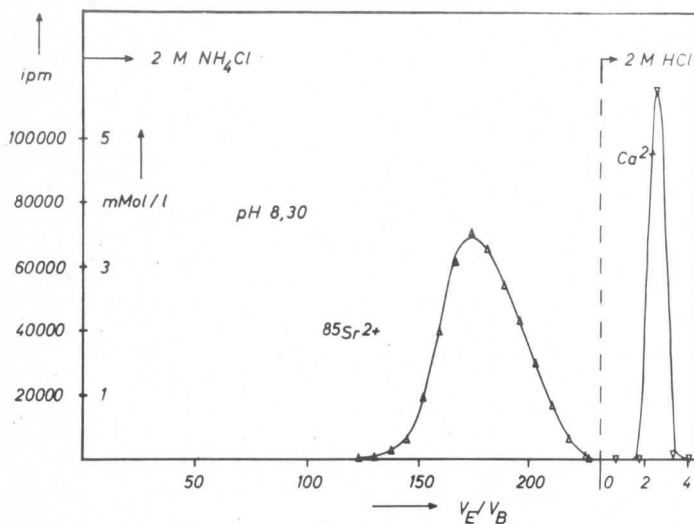


Abb.3-13

Trennung $^{85}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$
Elutionsmittel : 2 M NH_4Cl
pH : 8,30

e) Elutionsmittel : 4 M NH_4Cl , pH = 9,00

Das Maximum der $^{85}\text{Sr}^{2+}$ - Bande lag unter diesen Bedingungen bei $95 V_E / V_B$.

Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers : NH_4^+ -Form, pH = 9,00
 Harzbettvolumen : 21 ml
 Querschnitt der Säule : $0,94 \text{ cm}^2$
 Elutionsmittel : 4 M NH_4Cl , pH = 9,00
 Durchflußgeschwindigkeit : 1 ml/min
 Analysenlösung : $16 \mu\text{C } ^{85}\text{Sr}^{2+}$
 $0,082 \text{ mMol Ca}^{2+}$

Konzentrationsverlauf im Eluat (Abb.3-14) :

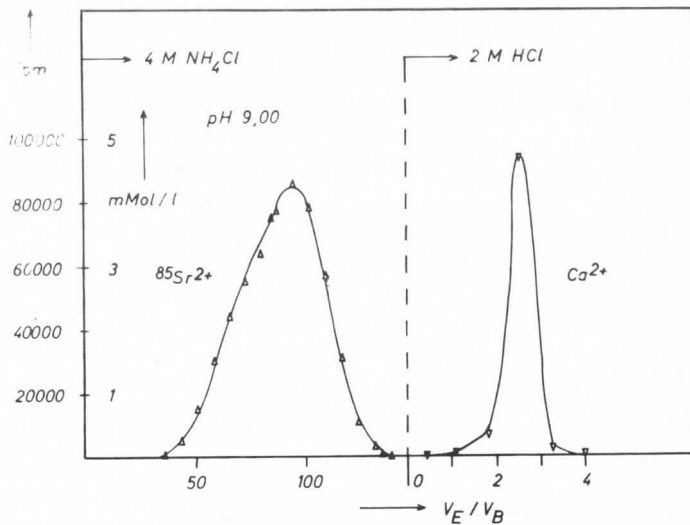


Abb.3-14

Trennung $^{85}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$
 Elutionsmittel : 4 M NH_4Cl
 pH : 9,00

337 Frontanalytische Abtrennung von Strontiumspuren aus
Alkalisalzen

Zur Abtrennung gelangten Spuren Strontium aus 8 %-iger NaCl-Lösung. Die Arbeitstechnik der Frontanalyse ist bereits in Kap. 31233 beschrieben.

Lag der Austauscher in der Neutralform vor, dann waren die Strontiumspuren erst nach $48 V_E / V_B$ im Eluat nachzuweisen. Im Falle der H^+ - Form brachen jedoch die Strontiumspuren sofort durch.

Die Neutralform des Austauschers wurde definitionsgemäß durch die Umsetzung des in der H^+ - Form befindlichen Austauschers mit 1 m NH_4Ac -Lösung hergestellt. Das Harzbett wurde solange mit dieser Lösung gewaschen, bis der pH des Zulaufes dem des Ablaufes entsprach.

a) Austauscher in der H^+ - Form, $^{85}Sr^{2+}$ (trägerarm)

Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers	: H^+ -Form
Harzbettvolumen	: 22,5 ml
Querschnitt der Säule	: 0,94 cm ²
Durchflußgeschwindigkeit	: 0,5 ml/min
Analysenlösung	: 10 μC $^{85}SrCl_2$ und 80 g NaCl in 1 l

Das ablaufende Eluat war merklich sauer. Der gemessene pH-Wert war jedoch nicht über den gesamten Elutionsbereich konstant und kann nicht genau angegeben werden. Der ungefähre Wert lag bei pH 2.

Aktivitätsverlauf des $^{85}\text{Sr}^{2+}$ im Eluat (Abb. 3-15) :

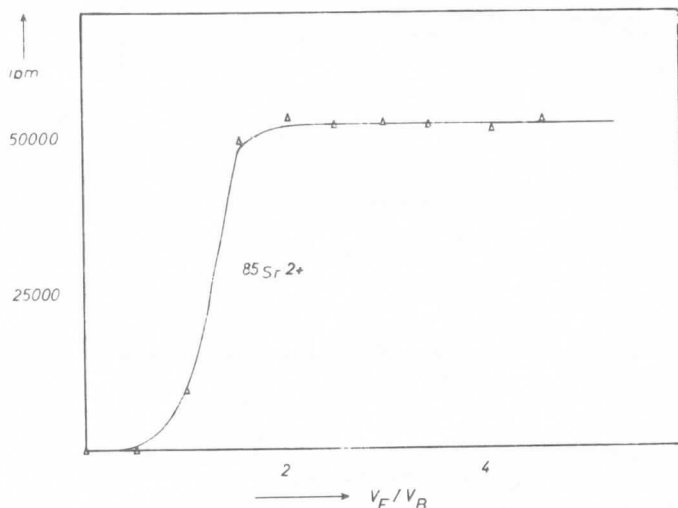


Abb.3-15

Frontanalyse an dem Cheiatnustauscher in der H^+ -Form
 Aktivitätsverlauf von $^{85}\text{Sr}^{2+}$ im Eluat
 Analysenlösung : 10 μC $^{85}\text{SrCl}_2$ und 80 g NaCl in 1 l

b) Austauscher in der Neutralform, 0,1 % SrCl_2

Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers	: Neutralform
Harzbettvolumen	: 20,2 ml
Querschnitt der Säule	: 0,94 cm^2
Durchflußgeschwindigkeit	: 0,4 ml/min
Analysenlösung	: 10 μC $^{85}\text{SrCl}_2$, 1 g SrCl_2 und 80 g NaCl in 1 l

Aktivitätsverlauf des $^{85}\text{Sr}^{2+}$ im Eluat (Abb.3-16) :

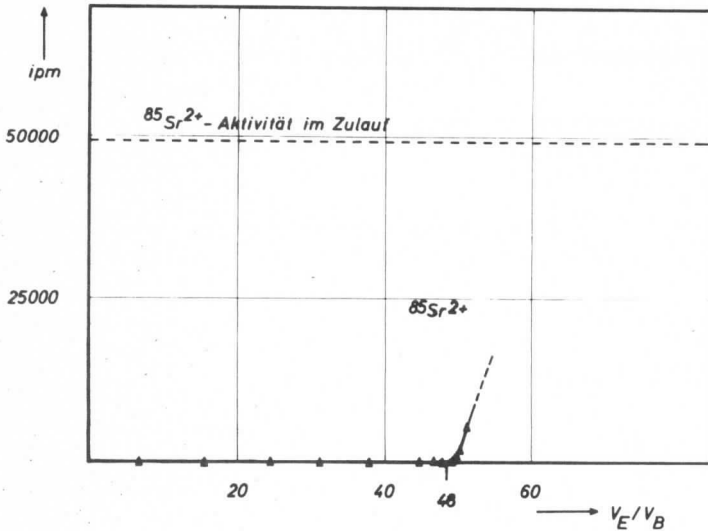


Abb.3-16

Frontanalyse an dem Chelataustauscher in der Neutralform
 Aktivitätsverlauf von $^{85}\text{Sr}^{2+}$ im Eluat
 Analysenlösung : 10 μC $^{85}\text{SrCl}_2$, 1 g SrCl_2 und 80 g NaCl in 1 l

338 Frontanalytische Abtrennung von Eisenspuren aus MERCK- Präparaten

Aus jeweils 1 M Lösungen der zu untersuchenden Salze wurden die darin enthaltenen Eisenspuren nach der in Kap. 31233 beschriebenen Frontanalyse abgetrennt. Zur Indizierung diente $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ in trägerarmer Form. Die den jeweiligen Salzen zugeführte inaktive Trägermenge war so gering, daß die Eisengehalte der Präpa-

rate davon unberührt blieben.

Beim Regenerieren der mit $^{59}\text{Fe(III)}$ beladenen Austauschersäule mit 4 N HCl bei 50°C ließen sich die letzten Aktivitätsreste nur schwer entfernen. Jedoch stellte sich im Eluat über weite Strecken ein konstanter Untergrund ein.

Dieser Wert, der analog der Nullrate in Rechnung gestellt wurde, verringert lediglich die Genauigkeit der Analysenergebnisse.

Die Beladungsform des Austauschers richtete sich nach den zu analysierenden Salzen. Hierzu ließ man eine aktivitätsfreie 1 M Salzlösung so lange durch eine Säule mit Austauscher in der mittels 1 M NH_4Ac -Lösung hergestellten Neutralform tropfen, bis die Zusammensetzung des Ablaufs der des Zulaufs entsprach.

Die bei dieser Beladungsoperation abtropfende Salzlösung wurde gesammelt und auf ihre Aktivität untersucht. Diese Impulsrate stellte den Untergrund dar.

Die graphischen Darstellungen der Trennungen (Abb.3-17 bis Abb. 3-23) enthalten die gemessenen Impulsraten in logarithmischer Auftragung. Zur Ausmessung im Bohrlochkristall gelangten stets 20 ml des Eluates.

3381 Spuren Eisen / p.a. NaCl

Laut Herstellerangabe enthält p.a. NaCl max. 5 ppm Eisen, die bis auf max. 29 ppb abgetrennt werden konnten.

a) Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers : Na^+ -Form
Harzbettvolumen : 18,1 ml
Querschnitt der Säule : 0,94 cm^2
Durchflußgeschwindigkeit : 0,46 ml/min
Analysenlösung : 25 μC $^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol NaCl
(max. Fe-Gehalt : 5 ppm)
in 1 l
pH = 5,80

b) Aktivitätsverlauf des $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat (Abb.3-17) :

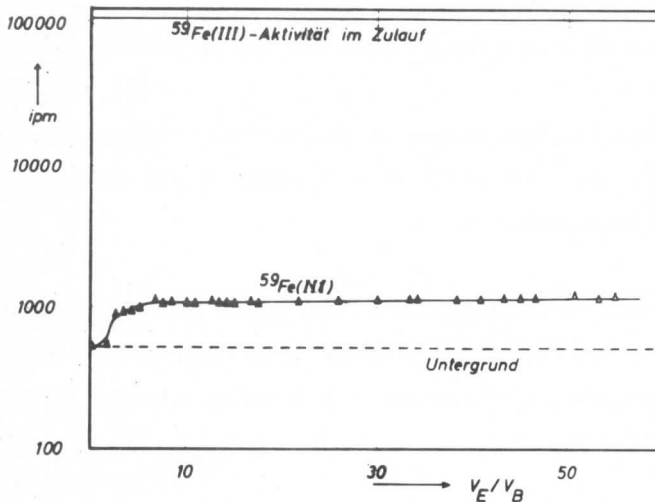


Abb.3-17

Frontanalyse an dem Chelataustauscher in der Na^+ -Form

Aktivitätsverlauf von $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat

Analysenlösung : 25 μC $^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol NaCl (max. Fe-Gehalt :
5 ppm) in 1 l , pH = 5,80

c) $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ -Impulsraten :

20 ml der Ausgangslösung :

Impulsrate	:	112 366 ipm
Nullrate	:	44922/100 = 449 ipm
Nettoimpulsrate	:	111 917 ipm

20 ml des Gesamteluates :

Impulsrate	:	119242/100 = 1 192 ipm
Untergrund	:	54362/100 = 544 ipm
Nettoimpulsrate	:	649 ipm

Aus 111 917 ipm für max. 5 ppm ergibt sich für 649 ipm ein Resteisengehalt von max. 29 ppb.

3382 Spuren Eisen / p.a. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Laut Herstellerangabe enthält p.a. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ max. 10 ppm Eisen, die bis auf max. 47 ppb abgetrennt werden konnten.

a) Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers : NH_4^+ -Form

Harzbettvolumen : 19,3 ml

Querschnitt der Säule : 0,94 cm²

Durchflußgeschwindigkeit : 0,42 ml/min

Analysenlösung : 24 µC $^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
(max. Fe-Gehalt : 10 ppm)
in 1 l, pH = 8,15

b) Aktivitätsverlauf des $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat (Abb.3-18) :

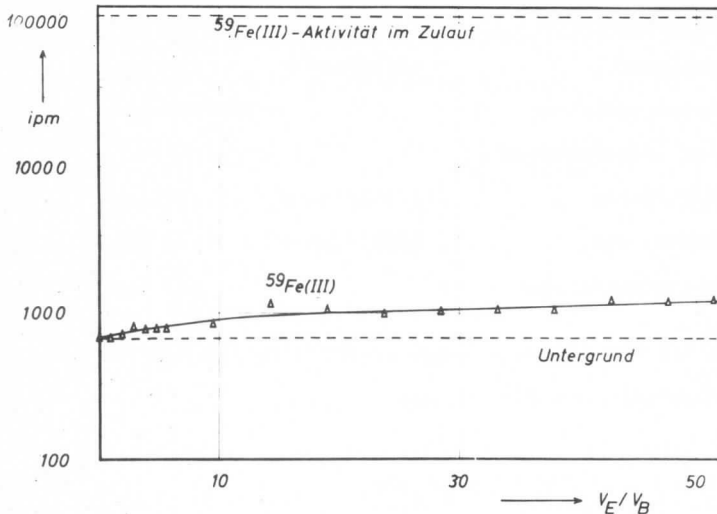


Abb.3-18

Frontanalyse an dem Chelataustauscher in der NH_4^+ -Form

Aktivitätsverlauf von $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat

Analyselösung: 24 $\mu\text{C } ^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (max. Fe-Gehalt: 10 ppm) in 1 l, pH = 8,15

c) $^{59}\text{Fe(III)}$ -Impulsraten :

20 ml der Ausgangslösung :

Impulsrate	:	112 126	ipm
Nullrate	:	44942/100 =	449 ipm
Nettoimpulsrate	:	111 677	ipm

20 ml des Gesamteluates :

Impulsrate	:	118537/100 =	1 185 ipm
Untergrund	:	66484/100 =	665 ipm
Nettoimpulsrate	:	520	ipm

Aus 111 677 ipm für max. 10 ppm ergibt sich für 520 ipm ein

Resteisenengehalt von max. 47 ppb.

3383 Spuren Eisen / p.a. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Laut Herstellerangabe enthält p.a. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ max. 5 ppm Eisen, die bis auf max. 2,55 ppb abgetrennt werden konnten.

a) Versuchsbedingungen

Beladungsform des Austauschers	:	Mg^{2+} -Form
Harzbettvolumen	:	19,9 ml
Querschnitt der Säule	:	0,94 cm ²
Durchflußgeschwindigkeit	:	0,46 ml/min
Analyselösung	:	22 μC $^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (max. Fe-Gehalt : 5 ppm) in 1 l, pH = 5,10

b) Aktivitätsverlauf des $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ im Eluat (Abb.3-19) :

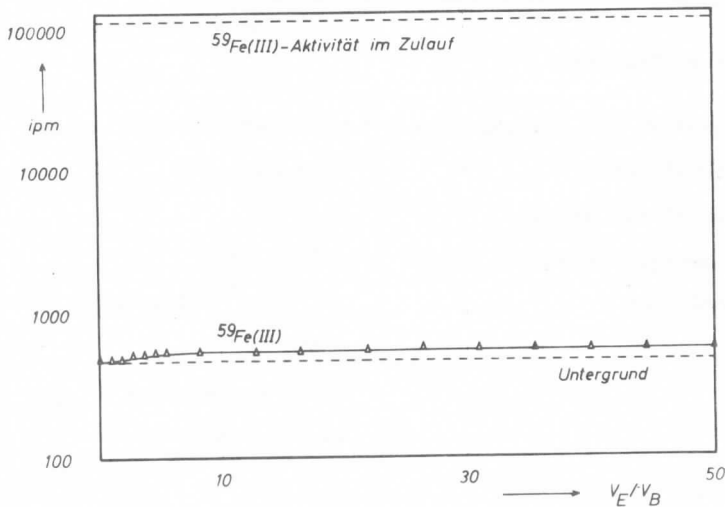


Abb.3-19

Frontanalyse an dem Chelataustauscher in der Mg^{2+} -Form

Aktivitätsverlauf von $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ im Eluat

Analyselösung : 22 μC $^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (max Fe-Gehalt : 5 ppm) in 1 l, pH = 5,10

c) $^{59}\text{Fe(III)}$ -Impulsraten :

20 ml der Ausgangslösung :

Impulsrate	:	112 118 ipm
Nullrate	:	$44927/100 = 449$ ipm
Nettoimpulsrate	:	111 669 ipm

20 ml des Gesamteluates:

Impulsrate	:	$54854/100 = 549$ ipm
Untergrund	:	$49150/100 = 492$ ipm
Nettoimpulsrate	:	57 ipm

Aus 111 669 ipm für max. 5 ppm ergibt sich für 57 ipm ein
Resteisengehalt von max. 2,55 ppb.

3384 Spuren Eisen / p.a. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Laut Herstellerangabe enthält p.a. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ max. 10 ppm Eisen,
die bis auf max. 1,5 ppb abgetrennt werden könnten.

a) Versuchsbedingungen

Beladungsform des Austauschers	:	Mn^{2+} -Form
Harzbettvolumen	:	19,4 ml
Querschnitt der Säule	:	$0,94 \text{ cm}^2$
Durchflußgeschwindigkeit	:	$0,52 \text{ ml/min}$
Analyselösung	:	$19 \mu\text{C } ^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol MnSO_4 (max. Fe-Gehalt : 10 ppm) in 1 l, pH = 2,40

b) Aktivitätsverlauf des $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat (Abb.3-20) :

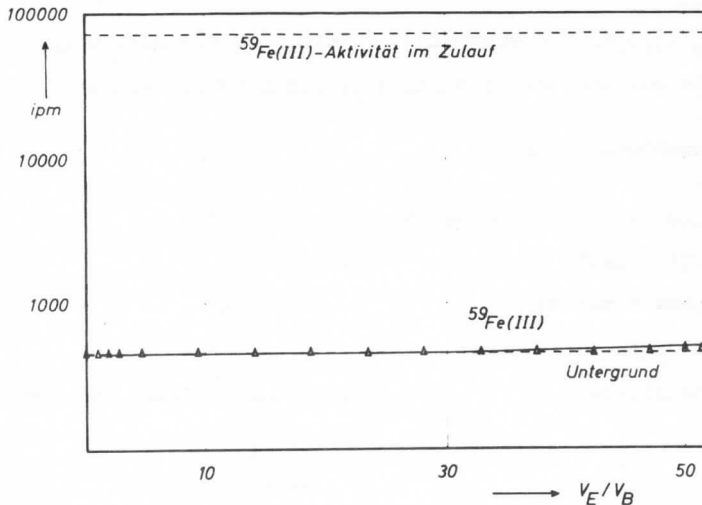


Abb. 3-20

Frontanalyse an dem Chelataustauscher in der Mn^{2+} -Form

Aktivitätsverlauf von $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat

Analyselösung : $19 \mu\text{C } ^{59}\text{FeCl}_3$ und $1 \text{ Mol } \text{MnSO}_4$ (max. Fe-Gehalt :
10 ppm) in 1 l , pH = 2,40

c) $^{59}\text{Fe(III)}$ -Impulsraten :

20 ml der Ausgangslösung :

Impulsrate	:	72 815	ipm
Nullrate	:	$45475/100 =$	455 ipm
Nettoimpulsrate	:	72 360	ipm

20 ml des Gesamteluates :

Impulsrate	:	$46574/100 =$	466 ipm
Untergrund	:	$45489/100 =$	455 ipm
Nettoimpulsrate	:	11	ipm

Aus 72 360 ipm für max. 10 ppm ergibt sich für 11 ipm ein Rest-eisengehalt von max. 1,5 ppb.

3385 Spuren Eisen / p.a. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Laut Herstellerangabe enthält p.a. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ max. 5 ppm Eisen, die bis auf max. 1,3 ppb abgetrennt werden konnten.

a) Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers : Zn^{2+} -Form
 Harzbettvolumen : 18,8 ml
 Querschnitt der Säule : 0,94 cm²
 Durchflußgeschwindigkeit : 0,38 ml/min
 Analysenlösung : 18 μC $^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol ZnSO_4
 (max. Fe-Gehalt : 5 ppm)
 in 1 l, pH = 4,61

b) Aktivitätsverlauf des $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat (Abb.3-21) :

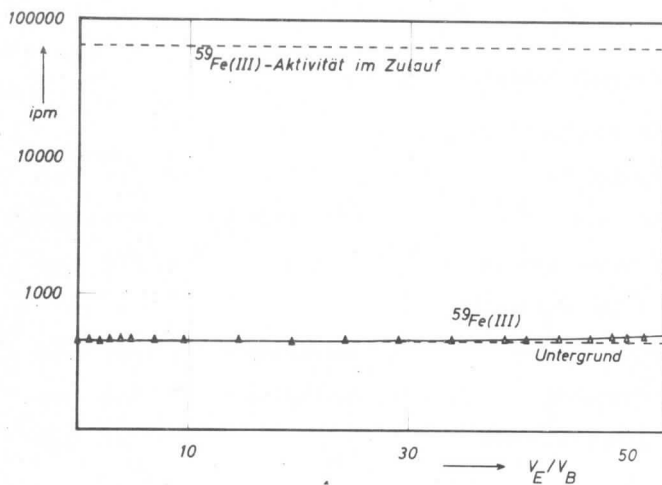


Abb.3-21

Frontanalyse an dem Chelataustauscher in der Zn^{2+} -Form

Aktivitätsverlauf von $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat

Analysenlösung : 18 μC $^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol ZnSO_4 (max. Fe- Gehalt : 5 ppm) in 1 l, pH = 4,61

c) $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ -Impulsraten :

20 ml der Ausgangslösung :

Impulsrate	:	642143/10	=	64 214	ipm
Nullrate	:	45862/100	=	459	ipm
Nettoimpulsrate	:			63 755	ipm

20 ml des Gesamteluates :

Impulsrate	:	48131/100	=	481	ipm
Untergrund	:	46353/100	=	464	ipm
Nettoimpulsrate	:			17	ipm

Aus 63 755 ipm für max. 5 ppm ergibt sich für 17 ipm ein Rest-eisengehalt von max. 1,3 ppb.

3386 Spuren Eisen / p.a. $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Laut Herstellerangabe enthält p.a. $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ max. 10 ppm Eisen, die bis auf max. 1,05 ppm abgetrennt werden konnten.

a) Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers	:	Ni^{2+} -Form
Harzbettvolumen	:	19,4 ml
Querschnitt der Säule	:	0,94 cm ²
Durchflußgeschwindigkeit	:	0,52 ml/min
Analysenlösung	:	20 μC $^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol NiSO_4 (max. Fe-Gehalt : 10 ppm) in 1 l, pH = 4,26

b) Aktivitätsverlauf des $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat (Abb.3-22) :

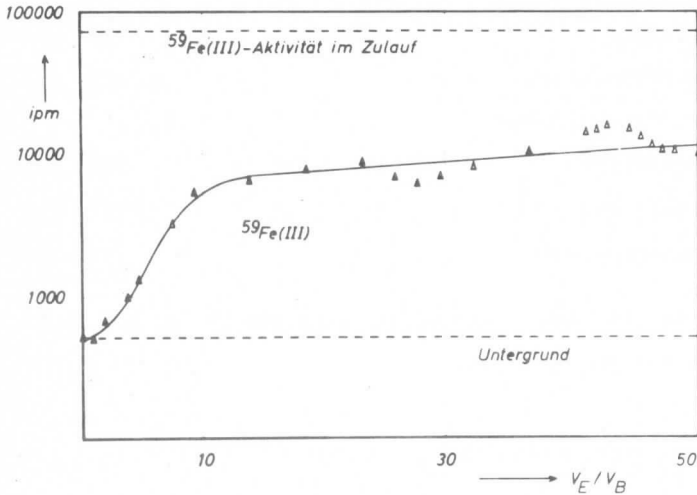


Abb. 3-22

Frontanalyse an dem Chelataustauscher in der Ni^{2+} -Form

Aktivitätsverlauf von $^{59}\text{Fe(III)}$ im Eluat

Analyselösung: $20 \mu\text{C } ^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol NiSO_4 (max. Fe-Gehalt
10 ppm) in 1 l, pH = 4,26

c) $^{59}\text{Fe(III)}$ -Impulsraten :

20 ml der Ausgangslösung :

Impulsrate	:	73 180	ipm
Nullrate	:	$44761/100 =$	448 ipm
Nettoimpulsrate	:	72 732	ipm

20 ml des Gesamteluates :

Impulsrate	:	8 147	ipm
Untergrund	:	$50193/100 =$	502 ipm
Nettoimpulsrate	:	7 635	ipm

Aus 72 732 ipm für max. 10 ppm ergibt sich für 7635 ipm ein Rest-
eisengehalt von max. 1,05 ppm.

3387 Spuren Eisen / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (rein)

Laut Herstellerangabe enthält $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (rein) max. 100 ppm Eisen, die bis auf max. 5 ppm abgetrennt werden konnten.

a) Versuchsbedingungen :

Beladungsform des Austauschers : Al^{3+} -Form
 Harzbettvolumen : 19 ml
 Querschnitt der Säule : $0,94 \text{ cm}^2$
 Durchflußgeschwindigkeit : $0,53 \text{ ml/min}$
 Analysenlösung : $21 \mu\text{C } ^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
 (max. Fe-Gehalt : 100 ppm)
 in 1 l, $\text{pH} = 1,83$

b) Aktivitätsverlauf des $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ im Eluat (Abb.3-23) :

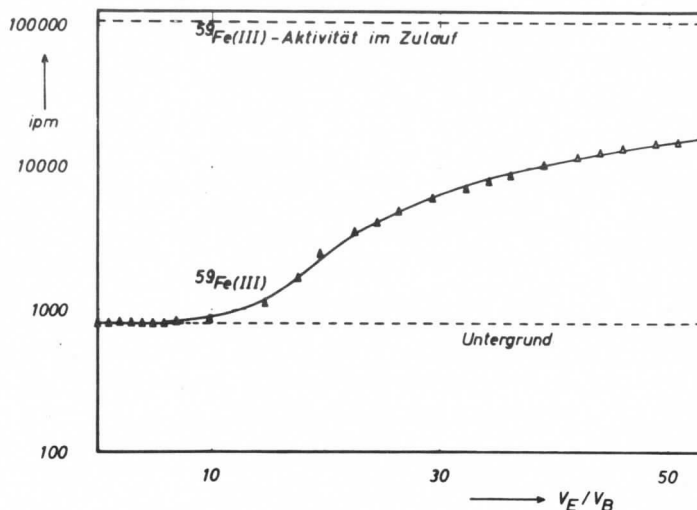


Abb.3-23

Frontanalyse an dem Chelataustauscher in der Al^{3+} -Form

Aktivitätsverlauf von $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ im Eluat

Analysenlösung : $21 \mu\text{C } ^{59}\text{FeCl}_3$ und 1 Mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (max. Fe-Gehalt : 100 ppm) in 1 l, $\text{pH} = 1,83$

c) $^{59}\text{Fe(III)}$ -Impulsraten :

20 ml der Ausgangslösung :

Impulsrate	:		105 579 ipm
Nullrate	:	$44931/100 =$	449 ipm
Nettoimpulsrate	:		105 130 ipm

20 ml des Gesamteluates :

Impulsrate	:	$656064/100 =$	6 561 ipm
Untergrund	:	$81142/100 =$	811 ipm
Nettoimpulsrate	:		5 750 ipm

Aus 105 130 ipm für max. 100 ppm ergibt sich für 5750 ipm ein
Resteisen Gehalt von max. 5 ppm.

4 Diskussion der Ergebnisse

Die Synthese führt zu einem Chelataustauscher, der die front-analytische Abtrennung von Erdalkalispuren aus konzentrierten Alkalilösungen und in einigen Fällen die Darstellung extrem eisenfreier Lösungen zuläßt.

4.1 Diskussion des Syntheseweges

Bei der Synthese des Chelataustauschers auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure konnte auf die in der Literatur bereits beschriebenen Zwischenprodukte III-V zurückgegriffen werden.

Neu ist die Perlcopolymerisation von 4-Acetoxystyrol mit 3 Mol-% technischem Divinylbenzol zu vernetztem Poly-4-acetoxystyrol und dessen Verseifung mittels alkalischer Hydroxylaminlösung.

Vorteilhaft ist die nahezu quantitative Ausnutzung des Monomeren, die einheitliche Korngröße des Polymerisats und seine regelmäßige Kugelform

Die schonende Verseifung von vernetztem Poly-4-acetoxystyrol mittels Hydroxylamins zu Poly-4-hydroxystyrol nach Gl.2-5 erfolgte, wie aus den Ergebnissen der Elementaranalyse (Kap. 324) berechnet werden kann, bei dem Säulenverfahren mit 97,5 % in etwa 6 Stunden und bei dem Rührverfahren mit 91,3 % in 24 Stunden.

Demgegenüber errechnet sich für die 48 stündige Verseifung des

Lösungspolymerisates (P 1) mit NaOH in einem siedenden Dioxan-Wassergemisch eine Ausbeute von etwa 90 %.

Im Ultrarotspektrum von Poly-4-hydroxystyrol (Abb.3-4) fehlt die für Vinylestercarbonylverbindungen CO-C-C=C charakteristische C=O -Valenzschwingung bei 1765 cm^{-1} (B 11), wie sie im IR-Spektrum von Poly-4-acetoxystyrol auftritt (Abb.3-3).

Es sei noch vermerkt, daß Poly-4-hydroxystyrol in der Biochemie Bedeutung erlangt hat (K 1, K 2) und dort als Zwischenkörper für Peptidsynthesen dient.

Die Darstellung des neuen Chelataustauschers erfolgt nach Gl. 2-1 durch Kuppelung von vernetztem Poly-4-hydroxystyrol mit diazotierter Anthranilsäure. Ein Maß für die Ausbeute dieser Reaktion ist der prozentuale Stickstoffgehalt des resultierenden Makromoleküls, für das die in Tab.3-4 aufgeführten Werte erhalten wurden. Hier fällt auf, daß entgegen der Aussage des Kap. 264 die Gegenwart komplexbildender Kationen, wie z.B. Cu^{2+} -Ionen, keinerlei Einfluß auf die Reaktion Gl.2-1 ausübt.

42 Eigenschaften des Chelataustauschers

Mit Hilfe phys.-chem. Untersuchungsmethoden zeigt sich, daß der neue Austauscher ausreichende chemische und thermische Stabilität, hohe Kapazität und weitgehende Monofunktionalität in sich vereinigt.

Seine Erdalkaliselektivität und das hohe Bindungsvermögen für

Eisen(III)ionen machen ihn zu einem für die Abtrennung von Spuren dieser Elemente geeigneten Sorbens.

421 Chemische und thermische Stabilität

Nach Kap. 333 ist der neue Chelataustauscher sowohl gegen Salzsäure (4 M) wie Basen bis zu pH 12,5 stabil. Bruchstücke konnten in den entsprechenden Eluatn im Bereich von 320-800 nm nicht nachgewiesen werden. Die thermische Zersetzung begann, wie Abb.3-7 zeigt, ab 192°C.

Bei Umsetzungen des Chelataustauschers müssen lediglich stark reduzierende und oxydierende Stoffe abwesend sein, z.B. Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} (S 10), Ascorbinsäure (E 1, K 4); $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- .

422 Kapazität

Dem durch die Elementaranalyse des neuen Chelataustauschers (Kap. 3252) belegten Stickstoffgehalt entspricht, unter der Voraussetzung, daß der gesamte Stickstoff im Makromolekül in Form von Azogruppen vorliegt, 3,25 mMol Azogruppen / Gramm trockener Austauscher.

Da nach Gl.2-1 jeder Azogruppe im Molekül eine Carboxylgruppe entspricht, müßte als Ergebnis der pH-Titration in Kap. 334 die äquivalente Anzahl gefunden werden.

Tatsächlich werden pro Gramm lufttrockener Austauscher 3,20 mMol KOH verbraucht. Abzüglich 1,82 % Wasser, die nach den Unter-

suchungen des Kap. 333 im lufttrockenen Austauscher noch enthalten sind, ergibt sich aus der pH-Titration eine Gewichtskapazität von 3,26 mMol / Gramm trockener Austauscher.

Die Gewichtskapazität liegt, wie ein Vergleich mit Dowex A-1 zeigt, wesentlich über der für dieses Produkt durch pH-Titration (B 9) bestimmten von 2,18 mMol / Gramm trockener Austauscher.

423 Struktur des neuen Chelataustauschers

Das IR-Spektrum gibt Hinweise auf die Struktur des Chelataustauschers. Legt man dem Polymeren die in Gl.2-1 zugeschriebene Struktur zu grunde, dann erfolgt die Substitution an den Benzolkernen in 1, 2, 4-Stellung im Phenolteil und in 1, 2-Stellung im Säureteil des Makromoleküls.

Über Zahl und Stellung von Substituenten am Benzolkern geben unabhängig von ihrer Natur die "out-of-plane"-Schwingungen der C-H-Bindungen im Bereich von $650 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ Auskunft (S 13). Die 1,2,4-Trisubstitution auf der Phenolseite ist, wie Abb.3-5 zeigt, an der Absorption bei 825 cm^{-1} , die 1,2-Disubstitution im Säureteil an der Bande bei 760 cm^{-1} zu erkennen.

Nebenreaktion der Gl.2-1 kann die durch Einwirkung von überschüssiger diazotierter Anthranilsäure auf den Austauscher zu einer 1,2,3,5-Substitution im Phenolteil führende Weiterkuppelung sein. Für den Säureteil ist eine weitergehende Substitution wegen der fehlenden Aktivierung des Benzolkerns nicht zu er-

warten. Nebenreaktionen zur Gl.2-1 müßten sich demnach an der charakteristischen γ -Schwingung bei $840 - 850 \text{ cm}^{-1}$ der 1,2,3,5-Tetrasubstitution erkennen lassen.

Wie das IR-Spektrum des neuen Chelataustauschers (Abb.3-5) jedoch zeigt, fehlt neben der vorhandenen γ -Schwingung der 1,2,4-Trisubstitution bei 825 cm^{-1} die Bande der Tetrasubstitution.

Zusammen mit der Übereinstimmung von Elementaranalyse und pH-Titration, die ein 1 : 1 Verhältnis für Azo- und Carboxylgruppen beweisen, folgt, daß der Chelataustauscher auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure weitgehend monofunktionell ist.

Eine genauere Angabe ist anhand des vorliegenden Untersuchungsmaterials unmöglich. Ein geringer Anteil von Acetoxy- und nicht zum Chelatsystem gehörenden freien Phenolgruppe ist im Makromolekül vorhanden.

Der Acetoxygruppengehalt liegt unter der Nachweisgrenze der IR-Spektroskopie und spielt wegen der komplexchemischen Inaktivität der Estergruppe keine Rolle.

Über den Anteil an freien phenolischen OH-Gruppen gibt die folgende rohe Abschätzung Auskunft :

Aus dem theoretischen Wert für den Stickstoffgehalt des Chelataustauschers (Tab.3-4) errechnet sich eine theoretische Gewichtskapazität von $3,74 \text{ mmol / Gramm}$ trockener Austauscher.

Dieser Wert liegt um etwa 13 % über dem experimentell ermittelten, so daß etwa der gleiche Prozentsatz an freien, nicht zu einem Chelatsystem koordinierten Phenolgruppen anzunehmen ist.

424 Erdalkaliselektivität

Bei der Untersuchung der chemischen Reaktionen des Chelataustauschers steht an erster Stelle die Umsetzung mit den Erdalkalitionen Ca^{2+} und Sr^{2+} .

4241 Diskussion der Komplexbildung mit Ca^{2+} und Sr^{2+}

Wie die pH-Titrationskurve des Chelataustauschers (Abb.3-8) zeigt, führt die Gegenwart der genannten Kationen zu einer Verminderung des pH. Die Methode zur Untersuchung der Komplexbildung nach Schwarzenbach für monomere Chelatbildner ist nicht in allen Einzelheiten für Chelataustauscher zu übernehmen. So zeigt schon Abb.3-8, daß bereits der Zusatz von nichtkomplexbildenden K^+ -Ionen eine deutliche pH-Verminderung bewirkt.

Qualitative Hinweise sind jedoch möglich. Nach Kap. 3342 bewirken Sr^{2+} - bzw. Ca^{2+} - Ionen bei gleicher Ionenstärke eine weitere pH-Senkung über die von den K^+ - Ionen hinaus verursachte. Auch zeigt sich die gegenüber Sr^{2+} stärkere Komplexbildungstendenz des Ca^{2+} , da die Ca^{2+} - Kurve stets unter der des Sr^{2+} liegt.

Die Ermittlung der Verteilungskoeffizienten von Ca^{2+} und Sr^{2+} (Abb.3-9) gestattet die Festlegung eines für die elutionschromatographische Trennung günstigen pH-Bereiches. Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom pH beschreibt eine Kurve, die der an dem Chelatharz Dowex A-1 ermittelten entspricht. Zu ihrer Diskussion kann daher auf eine frühere Arbeit verwiesen werden (B 9).

Wie Abb. 3-9 zeigt, nimmt das Sorptionsvermögen für Ca^{2+} und Sr^{2+} mit steigendem pH rasch zu, ebenso der Unterschied zwischen beiden Kurven, der ein Maß für die Trennbarkeit der beiden Ionen darstellt. Diese beiden Effekte werden durch die in den Abb. 3-11 bis 3-14 geschilderten Versuche bestätigt.

4242 Kritik der elutionschromatographischen Trennung



Das unterschiedliche Sorptionsvermögen für Ca^{2+} und Sr^{2+} ist, wie Abb.3-11 zeigt, bei pH 5,35 so gering, daß beide Bestandteile ungetrennt im Eluat erscheinen. Eine Auftrennung erfolgt erst bei Zunahme des pH im Elutionsmittel (Abb.3-12).

Die gleichzeitige Erhöhung der Erdalkaliselektivität zeigt eine Gegenüberstellung von Abb.3-12 mit Abb.3-14. Bei der Elution mit 4 M NH_4Cl , die mit NH_3 auf pH 9,25 eingestellt wird, liegt das Maximum der $^{85}\text{Sr}^{2+}$ - Bande bei $81 V_E / V_B$. Eine Erhöhung des pH auf 9,00 bewirkt bei gleicher NH_4Cl - Konzentration bereits eine Verschiebung zu $95 V_E / V_B$.

Diese elutionschromatographische Abtrennung des trägerarmen $^{85}\text{Sr}^{2+}$ von überschüssigem Ca^{2+} ist für eine praktische Anwendung ungeeignet. Die auftretenden Eluatvolumina führen, wie am Beispiel der Abb.3-12 ersichtlich, zu erheblichen Trennzeiten. Zur Elution des gesamten, abgetrennten $^{85}\text{Sr}^{2+}$ sind $131 V_E/V_B$ erforderlich, denen bei einem Harzbettvolumen von 20 ml und einer Elutionsgeschwindigkeit von 1 ml/min eine Trennzeit von 45 h entspricht.

Dieser Wert liegt erheblich höher als bei den im Kap. 241 referierten Verfahren. Wie dort bereits ausgeführt, errechnet sich für eine $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ - Trennung an dem Chelataustauscher auf 2,6-Pyridindicarbonsäurebasis ein Zeitaufwand von 11 h zur Abtrennung einer Komponente.

Die hohe Trennzeit an dem Chelataustauscher auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure zeigt gleichzeitig auch die hohe Selektivität für Sr^{2+} und Ca^{2+} . Zur Verdrängung von $^{85}\text{Sr}^{2+}$ - Spuren aus einem Harzbettvolumen von 20,8 ml sind bei pH 8,25 etwa 10 Mol NH_4Cl notwendig.

4243 Vergleich mit anderen Chelataustauschern

Die in Abb.3-11 und Abb.3-16 beschriebenen Versuche gestatten einen direkten Vergleich der Erdalkaliselektivität von Dowex A-1, dem Chelataustauscher auf 2,6-Pyridindicarbonsäurebasis und dem neuen Chelataustauscher auf o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäurebasis.

In Abb.3-11 erscheint das Maximum der Sr^{2+} - Bande erst nach $20 V_E / V_B$ im Eluat, wozu eine 1 M NH_4Ac - Lösung, die auf den pH 5,35 eingestellt ist, erforderlich ist.

Eine 0,2 M NH_4Ac - Lösung vom pH 5,50 reicht dagegen bei dem Chelataustauscher auf 2,6-Pyridindicarbonsäurebasis aus, um im Eluat schon nach $2 V_E / V_B$ das Maximum der Sr^{2+} - Bande erscheinen zu lassen. Dagegen ist nach Kap. 3362 unter gleichen Elutionsbedingungen am neuen Chelataustauscher auf o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäurebasis Ca^{2+} bzw. Sr^{2+} selbst nach $112 V_E / V_B$ flammenphotometrisch im Eluat nicht nachzuweisen.

Eine Gegenüberstellung mit dem kommerziellen Produkt Dowex A-1 erlauben die in Kap. 337 beschriebenen Versuche.

Leider sind die für Dowex A-1 gemachten Angaben unvollständig (D 3). So ist nicht ersichtlich, an welcher Beladungsform des Austauschers die Spurenanalyse von Ca^{2+} bzw. Mg^{2+} in Gegenwart einer 8 %-igen NaCl - Lösung vorgenommen wurde.

Die H^+ - Form entfällt, da durch Übergabe von Alkali H^+ - Ionen in Freiheit gesetzt werden, die nach Untersuchungen über die Komplexbildungstendenz der monomeren Iminodiessigsäure (S 7) und die Erdalkalisorption an Dowex A-1 (B 9) eine Sorption der genannten Kationen verhindern.

Auch an dem Chelataustauscher auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure brechen nach Abb.3-15 die Sr^{2+} - Spuren sofort durch, wenn das Chelatharz bei der Frontanalyse in der H^+ - Form vor-

liegt. Die in diesem Gleichgewicht anfallende Säure ergibt im Eluat pH 2. Für Dowex A-1 kann nach dem oben Gesagten der gleiche, in Abb.3-15 gezeigte Kurvenverlauf angenommen werden.

Bei der Frontanalyse an dem Chelataustauscher auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure in der Neutralform wird fortlaufend eine mit 0,1 % SrCl_2 versetzte 8 %-ige NaCl - Lösung bis zum Durchbruch in die Säule eingewaschen. Nach $48 V_E / V_B$ erscheint die Spurenkomponente im Eluat (Abb.3-16). Nach Kap. 242 liegt der entsprechende Wert für Ca^{2+} bzw. Mg^{2+} bei dem ähnlich gelagerten Versuch mit Dowex A-1 bei $9 V_E / V_B$ (D 3), obgleich die Beständigkeit des Ca^{2+} - und Mg^{2+} - Komplexes größer als die von Sr^{2+} ist.

Somit besitzt von den drei gegenübergestellten Austauschern der neue Chelataustauscher auf o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäurebasis die höchste Erdalkaliselektivität

4244 Anwendungsmöglichkeiten

Nach Kap. 4243 kann der neue Chelataustauscher mit Erfolg zur Abtrennung von Erdalkalispuren von in großem Überschuß vorhandenen Alkalisalzen herangezogen werden. Problemstellungen dieser Art sind die frontanalytische Spurenabtrennung von Ca^{2+} aus Lithiumsalzen (O 3) und die von Ca^{2+} aus Ätznatronlösungen (R 2).

Selbstverständlich lassen sich auch elutionschromatographische

Trennungen im Mikrobereich ausführen, wie am Beispiel einer K^+ / Ca^{2+} - Trennung (Abb.3-10) gezeigt wird.

Bei der frontanalytischen Abtrennung von $^{85}Sr^{2+}$ - Spuren aus Abwässern, die bis zu 4 M an NH_4Cl bei der elutionschromatographischen Trennung $^{85}Sr^{2+} / Ca^{2+}$ anfallen, liegt nach Basenzugabe auf pH 12,5 der Durchsatz der Apparatur (Harzbettvolumen 20 ml) bei etwa drei Liter pro Tag. Insgesamt wurden auf diese Weise 32 l Eluat aufgearbeitet. Die gesamte $^{85}Sr^{2+}$ - Aktivität kann durch nachfolgende Elution mit 4 M HCl in etwa 35 ml Lösung aufgefangen werden.

Dieses Verfahren ist also zur Dekontaminierung schwach strahlender Abwässer anwendbar. Höheren Strahlungsbelastungen steht der Abbau der organischen Substanz entgegen.

425 Verhalten von Spuren Eisen

In manchen Fällen gelingt es mittels des neuen Chelataustauschers den im ppm-Bereich liegenden Fe-Gehalt der MERCK p.a.-Präparate so weit herabzusetzen, daß die noch verbleibenden Eisenspuren der Reinheitsstufe "Suprapur" mit einem Fe-Gehalt von etwa 50 ppb entsprechen (Kap. 338).

In der Tab.4-1 sind die Ergebnisse der Trennungen zusammengestellt. Sie enthält in der letzten Spalte Angaben über den maximalen Eisengehalt der entsprechenden MERCK-"Suprapur"-Präparate (M 4). Der Zahlenwert in Spalte 5 bezieht sich auf die eingesetzte Salzmenge.

Die Fe-Abtrennung hängt von den komplexchemischen Eigenschaften des im Überschuß vorhandenen Kations, von der Natur des dazugehörigen Anions und dem pH der Analysenlösung ab. Alle drei Faktoren bewirken die Verdrängung des im festen Komplexbildner gebundenen Eisens.

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ kann daher, wie die Versuche in Kap. 3381 (Abb.3-17) und Kap. 3383 (Abb.3-19) zeigen, trotz der größeren Komplexbildungstendenz des Mg^{2+} weitgehender als NaCl von seinen Fe-Spuren befreit werden. Die Bildung von Fe(III)chlorokomplexen setzt die Sorption an dem Chelataustauscher herab.

Die Abtrennung der Eisenspuren aus den aufgeführten Magnesium-, Mangan (II)- und Zinksalzen erfolgt in hohem Ausmaß (Kap. 3383 - 3385 und Abb.3-19 - Abb. 3-21).

Selbst aus 1 M Lösungen von NiSO_4 bzw. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ werden die Eisenverunreinigungen zu 89,5 % bzw. 94,5 % im Austauscher zurückgehalten.

4251 Vergleich mit anderen Chelataustauschern

Am interessantesten ist ein Vergleich des neuen Chelataustauschers auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure mit Dowex A-1.

Vorliegende Messungen besagen, daß bei der Frontanalyse 1 ppm Eisen als Spurenbestandteil einer 1,3 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - Lösung

Tab. 4-1 Abtrennung von Spuren Eisen aus 1 Mol eines MERCK-Präparates

Salz	Qualität	pH einer 1 M Lösung	max. Fe-Gehalt (laut Herstellerrangabe)	max. Fe-Gehalt im Eluat	max. Fe-Gehalt "Suprapur"
NaCl	p.a.	5,80	5 ppm	29 ppb	50 ppb
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	p.a.	8,15	10 ppm	47 ppb	-
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	5,10	5 ppm	2,6 ppb	50 ppb
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	p.a.	2,40	10 ppm	1,5 ppb	-
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	4,61	5 ppm	1,3 ppb	-
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	4,26	10 ppm	1,1 ppm	-
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	rein	1,83	100 ppm	5 ppm	p.a.: 20 ppm

nach $16 V_E / V_B$ durchbrechen (C 1).

Dieser Wert kann mit dem Versuch in Kap. 3382 verglichen werden. Wie Abb.3-18 zeigt, ist bereits nach $2 V_E / V_B$ eine geringfügige Aktivität im Eluat nachzuweisen, die vermutlich durch den nicht sorbierten Anteil an Eisenphosphatokomplexen hervorgerufen wird. Diese Aktivität bleibt ab $12 V_E / V_B$ nahezu konstant und macht insgesamt nur 0,47 % der Ausgangsaktivität aus.

Leider können für Dowex A-1 dem entsprechenden Literaturzitat keine genauen Angaben über Analysenmethoden entnommen werden. So ist es immerhin möglich, daß sich bei den angewandten Untersuchungsmethoden diese im ppb-Bereich liegenden Eisenmengen dem Nachweis entzogen haben. Dieser Sachverhalt kann ohne weitergehende Paralleluntersuchungen nicht geklärt werden.

Der Vorteil des Chelataustauschers auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure gegenüber den Fe(III)-spezifischen Hydroxamsäureaustauschern liegt in seiner Beständigkeit gegen Säuren und Laugen :

Er war über Monate hinweg im pH-Bereich 0 bis 12,5 ohne nachweisbare Zersetzung (Kap. 333) in Gebrauch, obwohl die Regeneration jeweils mit 4 M HCl bei 50°C erfolgte.

4252 Anwendungsmöglichkeiten

Die zu spektroskopischen Zwecken oder als Reagentien zur Spuren-

analyse in "Suprapur"-Qualität im Handel befindlichen Präparate sind ungefähr um den Faktor zehn teurer als die entsprechenden p.a. Präparate. Kommt es lediglich auf extrem eisenfreie Substanzen an, dann ist die Herstellung durch Frontanalyse an dem neuen Chelataustauscher ein wirksames und zugleich einfaches Verfahren.

Das ist auch im Falle von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Mn(II)SO_4 , ZnSO_4 und NiSO_4 möglich, von denen "Suprapur"-Präparate bisher nicht im Handel erhältlich sind.

Die Vorzüge des geschilderten Verfahrens sind : a) Durch die Reinigungsoperation werden keine weiteren Chemikalien in das System eingebracht. b) Die Zusammensetzung und Gehalt der zu reinigenden Lösungen werden nicht verändert. Der Chelataustauscher wird nach Kap. 338 in der Beladungsform verwendet, die sowohl nach Kationen und Anionen, wie nach dem pH auf die entsprechende Trennlösung justiert ist. Das Eluat unterscheidet sich von der in die Säule eingewaschenen Trennlösung lediglich durch den herabgesetzten Eisengehalt.

Zwar fällt die von Eisen befreite Substanz in wässriger Lösung an. Die Reinigung unter Zuhilfenahme des neuen Chelataustauschers hat also den gleichen Nachteil wie alle anderen naßchemischen Verfahren zur präparativen Herstellung hochreiner Substanzen.

Die Reinigungsoperation gestaltet sich in apparativer und arbeitstechnischer Hinsicht äußerst einfach : Analog einem Filterverfahren wird die Lösung der zu trennenden Substanz

durch das Harzbett gepumpt. Austauschermenge und Säulendimensionen sind in den Versuchen des Kap. 338 so gewählt, daß jeweils 1 Mol der zu reinigenden Substanz in etwa 30 - 40 h von den Eisenspuren befreit wird. Hierfür reicht ein Harzbettvolumen von etwa 20 ml in einer Säule von $0,94 \text{ cm}^2$ Querschnitt bereits aus.

Die Kosten für die technische Feinreinigung pro Tonne NaCl mittels Dowex A-1 werden mit lediglich 1-1,5 Dollar angegeben. (C 2).

Auch Substanzen der Reinheitsstufe "rein" können mit dem neuen Austauscher wie im Falle des $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ durch Frontanalyse bis zu den Eisengehalten der p.a.-Präparate gereinigt werden.

426 Ausblick

Den in den vorhergehenden Kapiteln besprochenen Anwendungen des Chelataustauschers auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure folgen mehrere Problemstellungen, die während der Arbeit angefallen sind und deren Untersuchung lohnend erscheint :

- a) In einer neueren Arbeit (F 2) wird das polarographische Verhalten von Azofarbstoffen mit einer o-Hydroxy-o'-carboxy-gruppierung besprochen und eine Bestimmungsverfahren für Beryllium hergeleitet, wobei die Störeinflüsse des chemisch ähnlichen Aluminiums untersucht werden. Aluminiumionen geben keine Verschiebung der polarographischen Stufe und können, ohne die Berylliumbestimmung zu stören in fünf-

fachen Überschuß vorliegen. Dieses unterschiedliche Verhalten von Aluminium und Beryllium dürfte eine wesentlich stärkere Sorption des Be^{2+} an dem neuen Chelataustauscher bedingen und entsprechende Trennungen ermöglichen.

- b) Die Carboxylgruppe des monomeren Chelatbildners ist in systematischen Untersuchungen durch weitere komplexchemisch aktive Gruppen variiert worden (S 10).

Eine interessante Verbindungsklasse dieser Art sind die Bisazoderivate der Chromotropsäure, die im Falle der Substitution durch eine Arsonsäuregruppe unter dem Namen "Arsenazo-III" bekannt sind. Dieser Farbstoff läßt, infolge des großen Unterschiedes der Chelatstabilitäten, eine Bestimmung von Zr in Hf zu (S 3). Nimmt man an, daß die Komplexbildung des Azofarbstoffes von der o-Hydroxy-o'-arsonogruppierung herrührt, dann können von neuen Chelataustauschern auf dieser Basis entsprechende Trenneffekte erwartet werden. Darüber hinaus erweist sich ein polymerer Chelatbildner dieser Struktur, der auf der Basis von unvernetztem niedermolekularem Polyaminostyrol synthetisiert wird, als protactiniumselektiv (M 5).

- c) Viele Azofarbstoffe sind als metallochrome Indikatoren bei der Bestimmung von Kationen in Gebrauch. Freier Ligand und Komplex zeigen also in diesem Fall eine verschiedene Farbe. Die Zonen farbloser Kationen sollten daher auf einem Chelataustauscher, der einen geeigneten Farbstoff als komplexbildende Gruppe enthält, durch verschiedene Farbtöne ge-

kennzeichnet sein.

Entsprechende Versuche mit dem neuen Chelataustauscher
schlugen bisher fehl. Wahrnehmbare Farbunterschiede bei der
Beladung mit Ca^{2+} konnten nicht beobachtet werden. Möglicher-
weise bringen andere Substituenten bessere Ergebnisse.

5 Zusammenfassung

Synthese und Untersuchung der Eigenschaften eines neuen Chelataustauschers auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Ausgehend von bekannten Zwischenstufen wird erstmals die Perl-Copolymerisation von 4-Acetoxystryrol mit 3 Mol-% Divinylbenzol beschrieben. Durch Verseifung des entstehenden Poly-4-acetoxystryrols wird ein vielseitig verwendbares Zwischenprodukt, das Poly-4-hydroxystryrol erhalten. Der neue Chelataustauscher entsteht daraus durch Umsetzung mit diazotierter Anthranilsäure.

Der neue Austauscher weist folgende Eigenschaften auf :

Einheitliche Korngröße von 100 - 200 mesh, thermische Stabilität bis 190°C, Stabilität in wäßriger Lösung von pH 0 bis 12,5, Kapazität 3,26 mMol / Gramm trockener Austauscher.

An elutionschromatographischen Trennungen wurde u.a. das Trennproblem Ca^{2+} / Sr^{2+} behandelt. Die unterschiedliche Stabilität der entsprechenden Chelate läßt grundsätzlich die Trennung der beiden Elemente zu.

Die hohe Erdalkaliselektivität wird bei frontanalytischen Spurenabtrennungen aus Lösungen hohen Alkaliüberschusses sichtbar. In dieser Eigenschaft ist der Chelataustauscher dem Handelsprodukt Dowex A-1 überlegen und kann z.B. bei der Dekontaminierung radioaktiver Wässer verwendet werden. Im Laborver-

such gelang die vollständige $^{85}\text{Sr}^{2+}$ - Entfernung aus Lösungen mit hohem Ammoniumchloridüberschuß (bis zu 4 M).

Die starke Sorption von Eisen(III)ionen gestattet darüber hinaus die präparative Herstellung extrem eisenfreier Lösungen von p.a. MERCK-Salzen. Die verbleibenden Eisengehalte liegen bei einem Teil der untersuchten Substanzen im ppb-Bereich.

6 Anhang

Poly-4-hydroxystyrol, Vorstufe des neuen Chelataustauschers auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure, ist eine vielseitig verwendbare Substanz. Daher wurde die Kuppelung einer weiteren Diazoniumkomponente mit dem polymeren Phenol analog Gl-2-1 untersucht.

Die Kuppelung mit diazotiertem o-Aminophenol sollte zu einem Chelataustauscher auf Basis o-o'-Dihydroxyazobenzol führen. Diese komplexchemische Gruppierung ist von hohem analytischen Interesse und Farbstoffe auf dieser Basis sind sowohl als pH-Indikatoren als auch als metallochrome Indikatoren in Gebrauch.

Wie die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, führt die Reaktion von Poly-4-hydroxystyrol mit diazotiertem o-Aminophenol, die analog der in Kap. 325 beschriebenen Synthese des Chelataustauschers auf Basis o-(2-Hydroxyphenylazo)benzoesäure ausgeführt wurde, zu einem nahezu stickstofffreien Produkt; auch Kupfer(II)ionen bleiben entgegen den in Kap. 264 geschilderten Verhältnissen ohne Einfluß.

7 Literaturverzeichnis

- A 1 Allan, Z.J. und J. Podstata
Collection. Czech. Chem. Commun. 26, 3123 (1961)
- B 1 Blasius, E. und B. Brozio
"Chelating Ion Exchange Resins" in
Barnard, A.J. und H. Flaschka
"Chelates in Analytical Chemistry"
Marcel Dekker, Inc., New York 1967
- B 2 Blasius, E. und I. Bock
J. Chromatog. 14, 244 (1964)
- B 3 Blasius, E. und G. Olbrich
Z. Anal. Chem. 151, 81 (1956)
- B 4 Blasius, E. und M. Laser
J. Chromatog. 11, 84 (1963)
- B 5 Blasius, E. und B. Brozio
Dissertation B. Brozio, TU Berlin 1964
- B 6 Blasius, E. und B. Brozio
J. Chromatog. 18, 572 (1965)
- B 7 Blasius, E. und E. Möschter
Dissertation E. Möschter, TU Berlin 1967
- B 8 Blasius, E. und G. Kynast
Dissertation G. Kynast, TU Berlin 1967
- B 9 Blasius, E. und W. Burghardt
Diplomarbeit W. Burghardt, Universität Saarbrücken 1967
- B 10 Blasius, E. und J. Beushausen
Z. Anal. Chem. 197, 228 (1963)

- B 11 Bellamy, L.J.
"Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution"
2. Auflage, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966
- B 12 Braun, L., H. Cherdron und W. Kern
"Praktikum der makromolekularen organischen Chemie"
Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1966
- C 1 Childs, W.J.
Vortrag : 135th National Meeting, Am. Chem. Soc.
Boston, April 1959 : ref. H 2
- C 2 Churchmann, W.J.
Chem. Process. 25 Nr. 1, 50, 52 ; ref. H 2
- C 3 Cornaz, J.P. und H. Deuel
Experientia 10, 137 (1954)
- C 4 Corson, B.B.
J. Org. Chem. 1958, 544
- D 1 De Geiso, R.C., L.G. Donamura und E.A. Tomic
Anal. Chem. 34, 845 (1962)
- D 2 Diehl, H. und J. Ellingboe
Anal. Chem. 32, 1125 (1960)
- D 3 Dow Chemical Co.
Technical Bulletin : Dowex Chelating Resin A-1
Midland, Michigan 1959
- E 1 Eisenbrand, J. und E. Lang
Deut. Lebensm. Rundschau 6, 167 (1966)
- F 1 Feigl, F.
"Spot Tests II, Organic Applications"
4. Auflage, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1954
- F 2 Fogg, A.G., J.L. Kumar und D. Thorburn Burns
Analyst 94, 262 (1969)

- H 1 Helfferich, F.
"Ionenaustauscher"
Verlag Chemie , Weinheim/Bergstr. 1959
- H 2 Hering, R.
"Chelatbildende Ionenaustauscher"
Akademie Verlag , Berlin 1967
- H 3 Houben-Weyl
Sauerstoffverbindungen III , S.687
Georg Thieme Verlag , Stuttgart 1952
- H 4 Holzapfel, H. und W. Fischer
J.prakt.Chem. 27, 91 (1965)
- K 1 Katchalski, E.
J.Am.Chem.Soc. 87, 4646 (1965)
- K 2 Katchalski, E.
J.Am.Chem.Soc. 88, 3164 (1966)
- K 3 Knapstein, H.
Z.Anal.Chem. 175, 255 (1960)
- K 4 Koether, B.
Deut.Lebensm.Rundschau 12, 299 (1959)
- K 5 Kusnetzov, V.I. und V.A.Mikhailov
Zhur.Anal.Khim. 12, 59 (1957)
- L 1 Lehmann, G. und G.Wilhelm
Z.Anal.Chem. 238, 415 (1968)
- L 2 Lerner, M. und W. Rieman III
Anal.Chem. 26, 610 (1954)
- L 3 Leyden, D.E. und A.L.Underwood
J.Phys.Chem. 68, 2093 (1963)
- M 1 Majumdar, A.K. und C.P.Savariar
Z.Anal.Chem. 174, 197 (1960)

- M 2 Martell, A.E.
"Stability Constants of Metal-Ion Complexes , Section II:
Organic Ligands"
London , The Chemical Society , 1964
- M 3 Merck
"Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex"
3.Auflage, E. Merck AG , Darmstadt
- M 4 Merck, E. AG , Darmstadt
Chemikalien - Reagenzien 1969
- M 5 Myasoedov, B.F. , O.P. Eliseeva und S.B. Savvin
J. Radioanal. Chem. 2, 369 (1969)
- O 3 Olsen, R.O., H. Diehl, P.F. Collins und R.B. Ellestad
Talanta 7, 187 (1961)
- P 1 Packham, D.I.
Soc. 1964, 2617
- P 2 Parrish, J.R.
Chem. Ind. (London) 1955, 386
- P 3 Pennington, L.D. und M.B. Williams
Ind. Eng. Chem. 51, 759 (1959)
- R 1 Rabek, T.I., J. Lindemann, B. Brekiesz und A. Zielinski
Symposium "Anomale Vorgänge an Austauschadsorbentien"
Weimar 13. bis 15. April 1961
- R 2 van der Reyden, A.J. und R.L.M. van Lingen
Z. Anal. Chem. 187, 241 (1962)
- R 3 Riley, J.P. und D. Taylor
Anal. Chim. Acta 40, 479 (1968)
- R 4 Romankevich, M. Ya., V. G. Sinyavskii und M.P. Tsygankova
Ukr. Khim. Zh. 28, 1096 (1962) ; ref. C.A. 59:4113a

- S 1 Sansoni, B.
Dissertation B. Sansoni , Universität München 1956
- S 2 Savvin, S.B., Yu.G. Rozovskii und O.P. Eliseeva
Vysokomolekul. Soedin. 10, 41 (1968) ; ref. C.A. 68:69638
- S 3 Savvin, S.B.
Zh. Anal. Khim. 17, 785 (1962)
- S 4 Schläfer, H.L.
"Komplexbildung in Lösung"
Springer Verlag , Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961
- S 5 Schuhknecht, W.
"Die Flammenspektralanalyse"
Ferdinand Enke Verlag , Stuttgart 1961
- S 6 Schwarzenbach, G. und H. Flaschka
"Die komplexometrische Titration"
Ferdinand Enke Verlag , Stuttgart 1965
- S 7 Schwarzenbach, G., E. Kampitsch und R. Steiner
Helv. Chim. Acta 28, 1133 (1945)
- S 8 Seelmann-Eggebrecht, W., G. Pfennig und H. Münzel
"Nuklidkarte" , 3. Auflage 1968
Der Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, Bonn
- S 9 Snavely, F.A., W.C. Fernelius und B.E. Douglas
J. Soc. Dyers and Colourists 73, 491 (1957)
- S 10 Sommer, L.
Folia Facultatis Scientiarum Naturalium Universitatis
Purkynianae , Tomus V , Opus 1 , S. 113 ff.
Brünn 1964
- S 11 Specht, S., G. Höhle und W. Weinlander
Z. Anal. Chem. 244, 161 (1969)

- S 12 Specker, H. und H. Hartkamp
 Z. Anal. Chem. 140, 167 (1953)
- S 13 Staab, H. A.
 "Einführung in die theoretische organische Chemie"
 Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962
- S 14 Staudinger, H. und E. Husemann
 Chem. Ber. 68, 1618 (1935)
- S 15 Strelow, F. W. E. und C. R. van Zyl
 Anal. Chim. Acta 40, 145 (1968)
- T 1 Tolmachov, V. M., B. M. Kolesnikova und E. B. Bobok
 Vysokomol. Soedin. 7, 1941 (1965) ; ref. C. A. 64:6830d
- T 2 Tremillon, B.
 "Les separations par les resines échangeuses d'ion"
 Gauthiers-Villars, Paris 1965
- V 1 Veruovic, B.
 Chem. Prumysl 14, 189 (1964) ; ref. C. A. 61:3261c
- W 1 Walisch, W.
 Chem. Ber. 94, 2314 (1961)
- W 2 Wilhelm, G.
 Diplomarbeit Universität Saarbrücken 1966
- W 3 Wittwer, C. und H. Zollinger
 Helv. Chim. Acta 37, 1954 (1954)
- Y 1 Yoshida, Z., H. Hirai und R. Oda
 Kogyo Kagaku Zasshi 62, 1014 (1959) ; ref. C. A. 57:84771

Lebenslauf

W e r n e r F a l l o t - B u r g h a r d t

Geboren : 29.09.1939 in München

Eltern : Wilhelm Burghardt, Kohlen- und Baustoff-
händler
gef. 1943
Elisabeth Burghardt, geb. Conrad
wiederverheiratet mit Alfred Fallot,
Kaufmann

1945 - 1949 : Volksschule in Kaiserslautern

1949 - 1958 : Staatliches Naturwissenschaftliches
Gymnasium in Kaiserslautern

28.02.1958 : Reifeprüfung

1958 - 1959 : Wehrdienst

1959 - 1964 : Chemiestudium an der Universität Saarbrücken

1964 - 1966 : Chemiestudium an der Universität Heidelberg

09.12.1965 : Mündlicher Teil der Diplomchemiker-Haupt-
prüfung an der Universität Heidelberg

1966 - 1967 : Experimenteller Teil im Institut für Ana-
lytische Chemie und Radiochemie an der
Universität Saarbrücken

26.05.1967 : Diplom-Chemiker

1967 - 1969 : Anfertigung der Dissertation